



TITLE:

超微細粒組織を有する純銅細線の
力学特性に関する研究(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

花崎, 健一

CITATION:

花崎, 健一. 超微細粒組織を有する純銅細線の力学特性に関する研究. 京都大学, 2012, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2012-03-26

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k16853>

RIGHT:

許諾条件により要旨・本文は2013-04-01に公開

超微細粒組織を有する純銅細線の 力学特性に関する研究

2012年

花崎 健一

目次

頁

第 1 章 序論	1
1.1 本研究の背景	1
1.1.1 自動車用電線材料と金属材料の強化機構	1
1.1.2 強伸線加工による結晶粒微細化	8
1.1.3 超微細粒材料の特異な力学特性	9
1.1.4 超微細粒材料への付加的加工	11
1.2 本論文の構成	12
参考文献	12
第 2 章 巨大ひずみ加工法としての強伸線加工	16
2.1 緒言	16
2.2 実験方法	16
2.3 実験結果と考察	19
2.4 結言	30
参考文献	31
第 3 章 純銅細線の強伸線加工に伴う超微細粒組織形成と力学特性	33
3.1 緒言	33
3.2 実験方法	33
3.3 実験結果	38
3.3.1 強伸線加工材の力学特性	38
3.3.2 強伸線加工材の超微細粒組織	40
3.4 考察	50
3.4.1 純銅細線の強伸線加工に伴う超微細粒組織形成	50
3.4.2 強伸線加工材の強化機構	52
3.5 結言	55
参考文献	56
付録 引張試験における標点間距離が伸び計測値に及ぼす影響	58
第 4 章 超微細粒組織材料の特異的な力学特性	61
－ 一方向巨大ひずみ加工材が示す巨大バウシinger効果 －	
4.1. 緒言	61
4.2. 実験方法	62
4.3. 実験結果	65
4.4. 考察	69
4.4.1 反転変形における降伏応力	69
4.4.2 ECAP プロセスの予ひずみとしての効果	72

4.4.3	超微細粒材における転位挙動のバウシンガー効果への影響	75
4.5.	結言	80
	参考文献	82
第5章	曲げ引き抜き加工による線材の力学特性変化	83
5.1.	緒言	83
5.2.	実験方法	83
5.3.	実験結果	86
5.3.1	強伸線加工材と CBD 材の力学特性	86
5.3.2	強伸線加工材と CBD 材の材料組織	89
5.4.	考察	92
5.5.	結言	95
	参考文献	96
第6章	総括	97
	謝辞	101
	本研究に関わる研究業績	102

第1章 序論

1. 1 本研究の背景

1. 1. 1 自動車用電線材料と金属材料の強化機構

地球環境保全のために、ガソリン自動車などからの二酸化炭素排出量低減が強く望まれている。自動車からの二酸化炭素排出量を低減させるためには、燃費を向上させる必要がある。燃費を向上させるためには、車体の軽量化がひとつの有効な方策であり、車体の軽量化のためにエンジンの小型化やドアパネルなどに使用される鋼板の薄肉化が進められている。また、近年は鋼板などの自動車構造部材のみならず、車両内装部品、電装部品や電線配索材料に対しても軽量化の要求は高まっている。自動車に搭載される電線配線部材は、多数の電線を束ねて配索されるため組電線（ワイヤーハーネス、以下 W/H）と呼ばれている。Figure 1.1 は自動車内に張り巡らされた W/H を、Fig. 1.2 は標準的な乗用車に用いられる W/H の外観を示している[1]。W/H は電線の末端にコネクタ端子などが取り付けられており、保護テープを巻かれた後に、自動車のエンジンルーム内、室内、ルーフ内部やドア

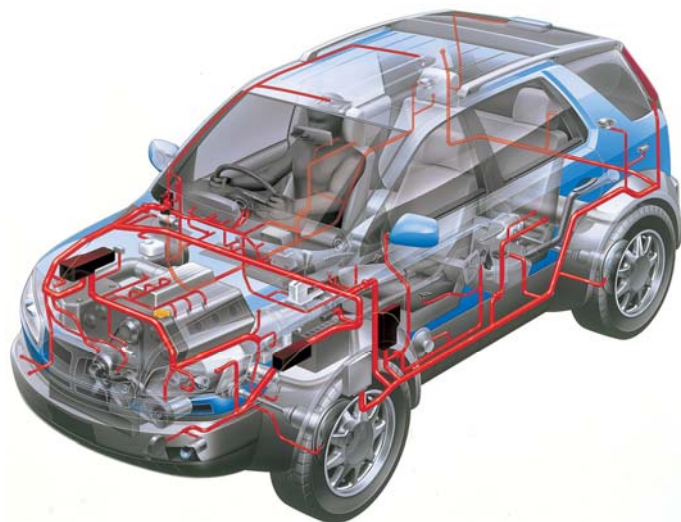


Fig. 1.1 Wiring harness embedded in an automobile.

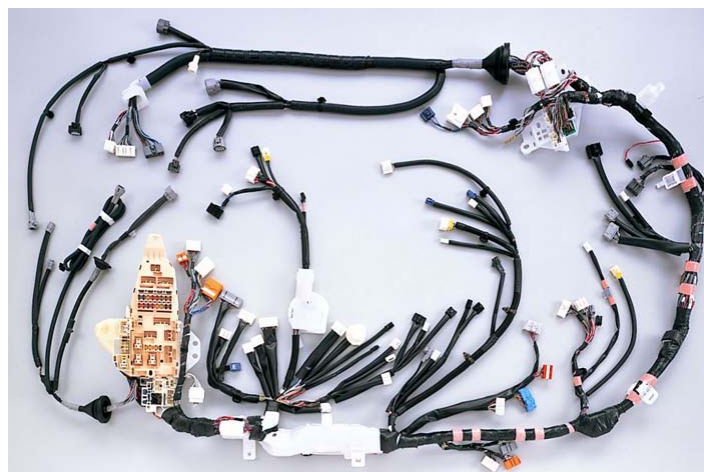


Fig. 1.2 Typical wiring harness for an automobile.

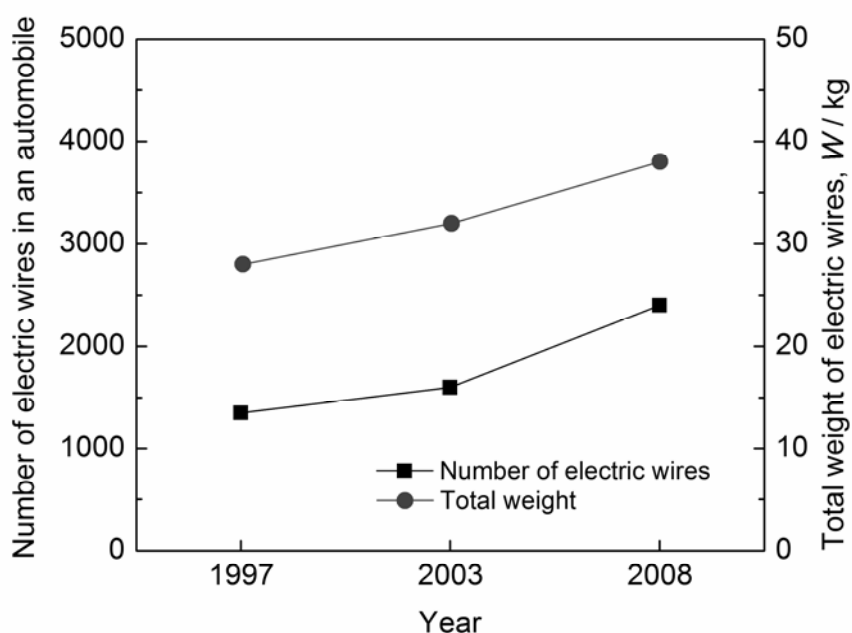


Fig.1.3 Transition of the number and total weight of electric wires in an automobile of 2000 cc class [2].

内部にまで配線されるため、軽量化とともに束ねられた線材の断面積が小さいことも要求される。

従来は、高級車両に多くの電装部品が搭載されるため、高級車両向け W/H には多くの電線が用いられることで重量が大きくなる傾向にあった。しかし近年は、中型から小型の車両にも多くの電線が使用されている。Figure 1.3 は排気量 2000 cc クラスの車両内における電線の本数および電線総重量の推移を示したものである[2]。カーナビゲーションシステム

や室内照明といった電装部品がより小型の車両にも普及してきたため、バッテリーと様々な機器を結ぶ回路数の増加に伴い配索部材が増加し、その軽量化が強く望まれている。

W/H の軽量化のためには、使用される電線の細径化が方策の一つとして挙げられる。一般的に W/H に使用される金属導体には導電性が重視されるため、銅および希薄銅合金が用いられる。そのため、銅および銅合金線に要求される技術的な課題は、細径化、高強度化などである。

一般的に線材は鋳造、圧延の後、冷間伸線加工により所定の線径まで塑性変形されることで製造されている。伸線加工は、円錐状の穴を持つダイス工具中に材料を通過させることで、ダイス出口の断面形状と同一断面を持つ素材（線材）に仕上げる加工法である。材料をダイスに複数回通過させることにより、断面積が減少しながら引き延ばされて線材が作製される。

細線を導電材料に利用するためには、配索時や車両搭載された後に破断しない高い強度と、バッテリーからの電力を有効に使うために高い導電率を持つことが要求される。金属材料の強度を向上させる強化機構については、**Table 1.1** に示す5種類が知られている[3]。いずれの強化機構においても、塑性変形を担う転位の運動を阻害することにより強度を向上させている。ここで自動車に用いられる各種銅合金と純銅の力学特性と導電率をまとめ

Table 1.1 Hardening mechanisms in metallic materials.

Hardening mechanism	Obstacle against dislocation motion
Work hardening (Dislocation hardening)	Other dislocations
Grain refinement hardening	Grain boundaries
Solution hardening	Solute atoms
Precipitation hardening	Deformable particles
Dispersion hardening	Undeformable particles

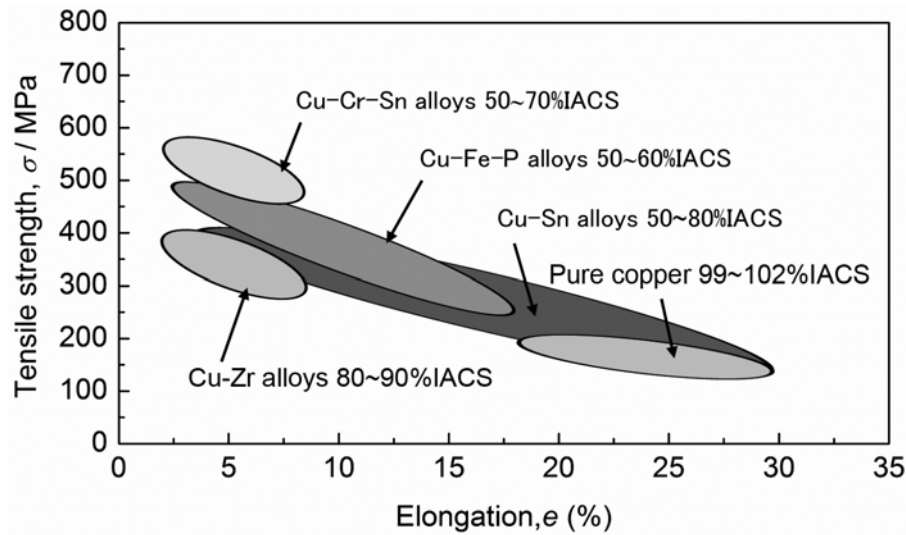


Fig. 1.4 Tensile strength and elongation of several copper alloys and pure copper for electric wire in automobiles. Electric conductivity in % IACS is also indicated [4].

たものを **Fig. 1.4** に示す[4]。図中の導電率は、国際軟銅規格（international annealed copper standard; IACS）の値、 $1.7241 \times 10^{-8} \Omega \text{m}$ を 100 % IACS として表記したものである。高強度を有する自動車用電線材料には、析出強化された銅合金や固溶強化を示す希薄銅合金が使用されてきた。例えば、Cu-Sn 合金といった固溶強化型希薄銅合金は、純銅に比べてわずかな強度上昇にも関わらず、導電率は最大 50 % 程度まで低下する。Cu-Cr-Sn といった析出強化と固溶強化を組み合わせた合金は、純銅の 2 倍以上の高い強度を示すものの、やはり添加元素の影響により導電率の低下が比較的大きいという問題があった。

一方、結晶粒微細化強化は原理的に添加元素が不要であるため、導電性能を低下させずに強度を向上させることが期待できる。種々の金属材料において、結晶粒径 d と降伏応力 σ_y の間には式(1.1)に示す Hall-Petch の関係が、経験的に成り立っていることが知られている[3]。

$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (1.1)$$

ここで k および σ_0 は材料による定数である。一般的に用いられる金属材料の最小結晶粒径

は数～十 μm 程度である。Figure 1.5 には、従来から知られている純銅の降伏応力と平均粒径の $-1/2$ 乗との関係を示している[5-7]。およそ一本の直線上にのっており、Hall-Petch の関係が成り立っていることがわかる。図中のプロット点は用いられた試料の平均粒径を示しており、その最小の大きさは3 μm 程度であることがわかる。ここで、結晶粒径を1 μm 以下とすることができれば、非常に高い強度を得ることができるものと考えられる。本研究では結晶粒径1 μm 以下の材料を超微細粒材料と呼ぶこととする。

近年、超微細粒組織をもつバルク材料を創製する方法として、対数相当ひずみ4~5 以上の大きな塑性変形を与える巨大ひずみ加工法（severe plastic deformation; SPD）が提案されている。SPD とはバルク形状の材料に極めて大きな塑性変形を与える加工法であり、Fig. 1.6 に示すような種々の特殊な方法が知られている[8]。棒状試料を屈曲した貫通孔に繰り

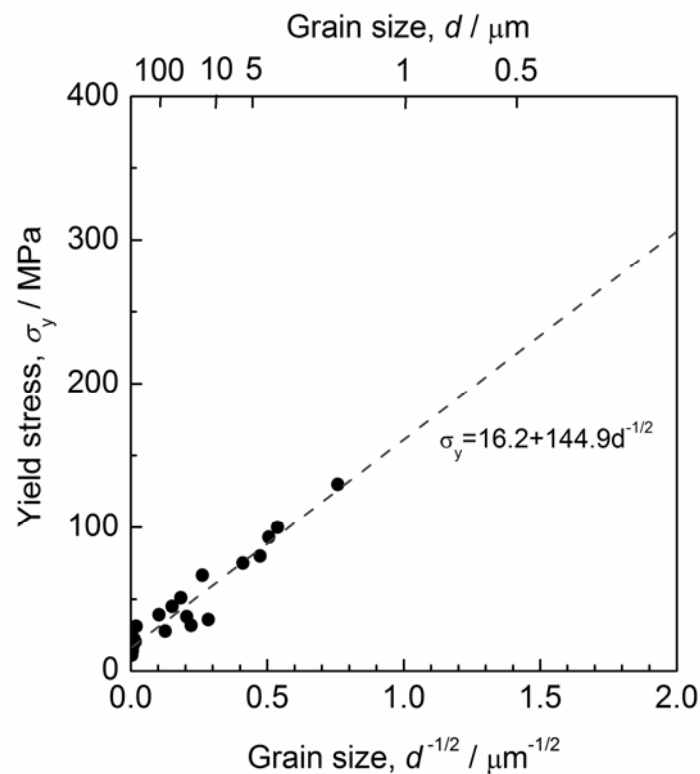


Fig. 1.5 Hall-Petch relationship in conventional pure copper [5-7].

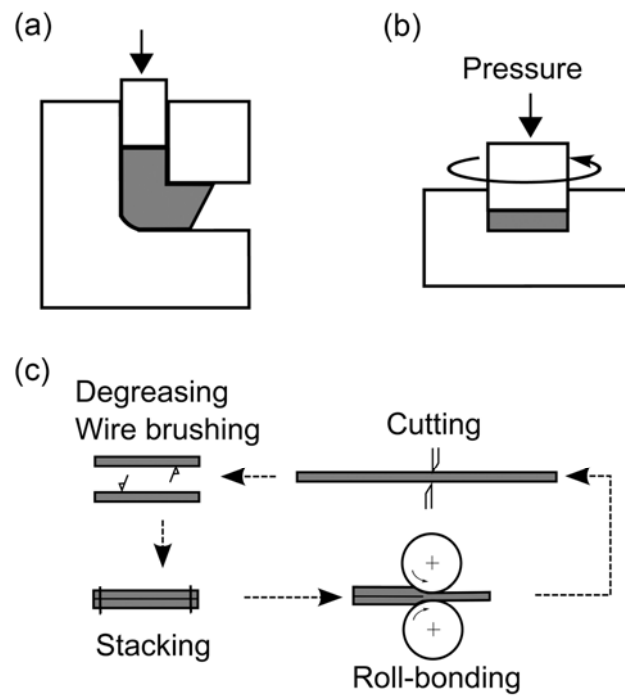


Fig. 1.6 Severe plastic deformation processes. (a) ECAP, (b) HPT and (c) ARB [8-20]

返し通過させることで単純せん断変形を与える equal channel angular pressing (ECAP)法 (Fig.1.3(a)) [9-12] , 薄い円盤状の試料に圧縮力を加えながら円周方向にせん断変形を与える high pressure torsion (HPT)法 (Fig.1.3(b)) [13-15], 板状の試料に, 接合圧延, 切断, 表面処理, 積層を繰り返すことで巨大ひずみを与える accumulative roll-bonding (ARB)法などがある[16-20]. いずれの加工法によっても, 種々の金属材料において結晶粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の超微細粒が得られている. 線材においても結晶粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の超微細粒組織を得ることができれば, 高強度かつ高導電率の電線を作り出せる可能性がある.

超微細粒材料の特徴として, 高強度を示すものの均一伸びが低下することが明らかになっている[11,16] . 超微細粒材料における均一伸びの低下は, 塑性不安定現象により説明できることが示されている[21-23]. 塑性不安定現象は, 例えばひずみ速度依存性を持たない材料の場合, 次式の条件を満たした際に発生する.

$$\frac{d\bar{\sigma}}{d\bar{\varepsilon}} \leq \bar{\sigma} \quad (1.2)$$

ここで、 $\bar{\sigma}$ は相当応力、 $\bar{\varepsilon}$ は相当ひずみを示す．超微細粒材料では、Hall-Petch の関係に基づき結晶粒の大きさ（小ささ）に比例して式(1.2)の右辺に対応する強度が高い．しかしながら、左辺の示す加工硬化量は低いため、式(1.2)の条件が早期に満たされることで、引張り試験においてはくびれが発生し、その結果、均一伸びが小さくなる．

そこで塑性不安定現象を発現させないための方策として、超微細粒組織に微細な第二相を析出等により分散させる方法が示されている．Takata ら[23]は、溶体化処理された Cu–Cr–Zr 合金に 6 サイクルの ARB 加工を施した後、723 K にて 2 ks の時効析出処理を行うことにより、粒厚さ 0.26 μm 程度の伸長結晶粒内に微細な第二相が分散した組織を有する板材を創製した．このときの力学特性は引張強さ 625 MPa、均一伸び 8 %であり、析出物分散を通じた加工硬化能の向上により、ARB まま材（引張強さ 573 MPa、均一伸び 1.9 %）に比べて優れた強度と延性を示したとされている．

また、第二相を利用しない方法では、超微細粒組織と粗大粒組織とが混合した bimodal 組織が提案されている．Y. M. Wang と E. Ma ら[24,25]は、純銅において平均結晶粒径 190 nm の母相中に 1.7 μm の粒が分散した bimodal 組織を、ECAP 法と極低温圧延および熱処理を行うことで創製した．これにより引張強さ 410 MPa、均一伸び 30 %という優れた強度延性バランスを示した．超微細粒が材料全体の強度を担い、粗大粒材が加工硬化を担うことで、塑性不安定が生じにくくなり高強度かつ高延性を示すと考えられている．しかし、こうした熱処理により結晶粒の部分的粗大化を利用するプロセスは、粒成長を起こし粗大粒を導入する場所やその程度を任意に制御することが困難で、線材などの長尺試料における緻密

な結晶粒組織制御には不向きである．そこで，bimodal 組織の形成以外の何らかの手法による力学特性の制御が必要となる．

1. 1. 2 強伸線加工による結晶粒微細化

前節で指摘した超微細粒材料における問題点を解決し，優れた強度延性バランスを有する線材を創製する方法として，伸線加工法を用いた結晶粒微細化強化による高強度化と，得られた超微細粒組織を有する線材の特異な力学特性を利用した延性向上の方策を，本研究では提案する．

伸線加工法では，累積的に材料をダイスに通すことで引抜加工を行う．伸線加工における相当ひずみ ε と断面積減少率 R は次式で示される．

$$\varepsilon = \ln \frac{A_0}{A_n} \quad (1.3)$$

$$R = \left(1 - \frac{A_n}{A_0} \right) \quad (1.4)$$

ここで A_0 と A_n は，それぞれ出発材の断面積と n パス伸線後の線材の断面積を示す．[Figure 1.7](#)は，伸線加工における相当ひずみと断面積減少率の関係を示したものである．ダイスパス回数を多くすることで，全ひずみ4（断面減少率98 %）を超える巨大なひずみを材料に与えることが可能となる．このとき超微細粒組織を形成することができれば，高い強度と導電率を有する線材を創製することが期待できる．なお，本研究では，相当ひずみを4以上与える多パス伸線加工プロセスを強伸線加工（deep wire drawing）と呼ぶこととする．

Negroni ら[26]はタフピッチ銅に伸線加工を施し，0.3～4 程度の相当ひずみを与えたときの引張強さを調べ，最大400 MPaに到達したことを示している．しかし，その組織形成

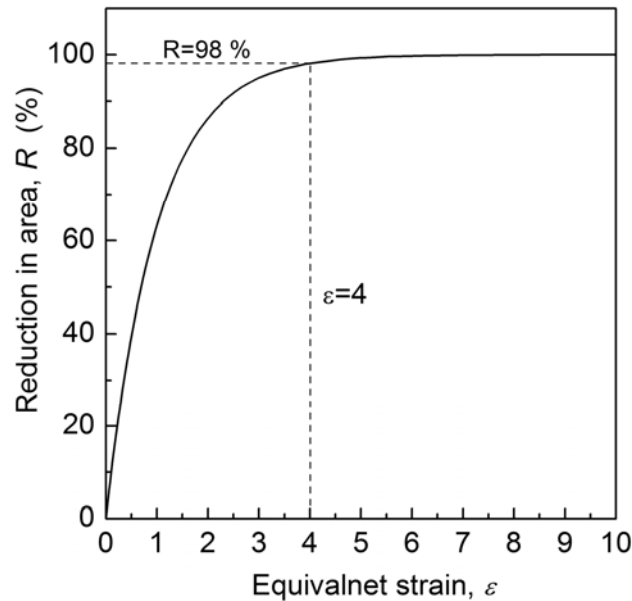


Fig. 1.7 Relationship between equivalent strain and reduction in area in wire drawing process.

については明らかにされていない。また Huang[27] は 50 μm 程度の結晶粒径を持つ純銅伸線材における集合組織形成を明らかにしたが、内部組織および力学特性については調べられていない。

伸線加工による結晶粒微細化強化を達成するために、本研究ではまず、強伸線加工法は ECAP 法や ARB 法と類似した SPD 加工と見なすことができるのか否か、という点を基礎的に調べる。続いて、強伸線加工に伴う微細組織形成過程を調べ、組織と力学特性の関係を詳細に明らかにする。

1. 1. 3 超微細粒材料の特異な力学特性

高強度・高導電率を有する線材の創製が本研究の目的であるが、超微細粒組織を有する純銅細線の実用化のためには、熱処理に頼ることのない強度延性バランスの改善方法もまた必要である。著者は、超微細粒材料が示す特異な力学特性に着目している。例えば、一

一般的なアルミニウム (Al) および Al 合金では、引張り試験により得られる応力ひずみ曲線には降伏点が見られない。ところが、ARB 法により創製された結晶粒径 1 μm 以下の超微細粒純 Al では、明確な降伏点降下現象が確認されている[28]。また、超微細粒材料への付加的な加工によっても特異な力学特性が現れる。ARB 法により創製された純 Al や極低炭素鋼では、加工により降伏応力が低下し、熱処理を加えることで降伏応力が向上するという、従来知られている現象とは正反対の挙動が現れることが報告されている[29, 30]。この現象は、'hardening by annealing and softening by deformation'と呼ばれており、粒内での転位の発生・増殖が抑制される超微細粒組織において、熱処理による転位の再配列・消滅により可動転位が減少することで降伏強度が上昇し、そこに加工を加えることで再び可動転位が導入され降伏強度が低下したものと考えられる。こうした現象を利用できれば、超微細粒組織を有する純銅細線においても強度延性バランスを改善できる可能性がある。

著者は本研究において、一方向 SPD プロセスにより創製された超微細粒材料では、粗大粒材料に比べて非常に大きなバウシinger 効果が発現することを見出した。バウシinger 効果とは、ある方向に予ひずみとして塑性変形を与えたのち、反転方向に塑性ひずみを与えたとき、予ひずみを与えたときの応力より反転方向の変形における降伏応力が低下する現象である [31-34]。従来からある粗大粒材料では、fcc, bcc 金属材料のいずれにおいても、また、引張り／圧縮変形およびせん断変形において、バウシinger 効果の発現が確認されている [31,35-38]。しかしながら超微細粒材料におけるバウシinger 効果の基礎的な詳細については十分に明らかにされていない。超微細粒材料を実用化する上では、こうした特異な力学特性と組織の関係を詳細に調べておく必要がある。

1. 1. 4 超微細粒組織材料への付加的加工

ARB 法をはじめとする SPD プロセスにより創製される超微細粒組織は、粒内に多くの転位を内包した、いわゆる加工組織であることが知られている[20, 30]. 超微細粒材料への付加的加工による'hardenening by annealing and softening by deformation' や巨大なバウシinger 効果といった現象の発現は、非常に微細な粒内に閉じこめられた転位の生成・消滅が原因の一つにあると考えられる. このことから、強伸線加工法が SPD の一種としてふるまうことで、多くの転位を内包した超微細粒組織を有する線材が創製できれば、線材に対して熱処理を加えることなく、何らかの付加的加工によって、強度と延性のバランスを改善できる可能性があることが示唆される. そこで本研究では、強伸線材への付加的加工として、連続曲げ引抜加工法 (continuous bending-drawing process; CBD) を提案する. 連続曲げ引抜加工とは、強伸線加工の後に続けて曲げ引抜加工を行う加工法である. 強伸線加工により超微細粒組織を創製し、続いて曲げ・曲げ戻しの塑性変形を連続的に細線へと加える. これにより強度・延性バランスを変化させることが可能であることを見いだした. 本研究では、強伸線加工された純銅細線に、曲げ引抜加工を加えたときの組織と力学特性の変化を明らかにすることを目的の一つとした.

以上の背景のもと、本研究では (1) 強伸線加工法が SPD プロセスの一種とみなすことができるのか、それにより超微細粒組織をもつ線材が創製できるのかを実験的に調べること、(2) 強伸線加工による純銅の超微細粒組織形成過程を明らかにし、組織と力学特性の関係を調べること、(3) 特異な力学特性の一つとして、超微細粒組織材料の引張り／圧縮変形におけるバウシinger 効果の発現に伴う力学特性の変化の詳細を明らかにすること、

(4) 付加的加工法としての CBD プロセスによる純銅細線の組織と力学特性の変化を調べることを目的とした。

1. 2 本論文の構成

本論文は以下の全六章で構成される。

第 1 章（本章）では，本研究の背景と目的を述べる。

第 2 章では，強伸線加工法が SPD の一種と見なすことができるのかを実験的に調べた結果と，強伸線加工された純銅伸線材における超微細粒組織形成について述べる。

第 3 章では，強伸線加工により創製された超微細粒組織を有する純銅細線の詳細な材料組織評価と力学特性，およびその強化機構について述べる。

第 4 章では，一方向 SPD プロセスにより創製された超微細粒組織純銅のバウシinger 効果について述べる。

第 5 章では，強伸線加工と曲げ引抜加工の組み合わせである CBD プロセスについて述べるとともに，CBD プロセスによる純銅細線の組織と力学特性の変化について調査した結果を述べる。

第 6 章では，第 2 章から第 5 章で得られた知見を総括する。

参考文献

[1] 矢崎総業株式会社 会社紹介資料 (2011).

[2] 自動車用電源システムマネジメント調査専門委員会，「自動車用電源システムマネジ

メント技術」, 電気学会 (2008).

[3] 加藤雅治, 「入門 転位論」, 裳華房 (1999).

[4] 例えば, 銅および銅合金の基礎と工業技術, 日本伸銅協会, (1988), 429.

[5] R. W. Armstrong: Trans. Indian Inst. Met., 50, No.6 (1997), 521.

[6] V. Y. Gertsman, M. Hoffmann, H. Gleiter, R. Birringer, Acta Metall. Mater., 42, No. 10 (1994), 3539.

[7] T. Yamane, K. Hirao, Y. Masukata, Y. Minamino, JCBA, 27 (1987), 159, in Japanese.

[8] A. Azushima, R. Kopp, A. Korhonen, D. Y. Yang, F. Micari, G. D. Lahoti, P. Groche, J. Yanagimoto, N. Tsuji, A. Rosochowski, A. Yanagida, CIRP, 57 (2008), 716.

[9] V. M. Segal, Mater. Sci. Eng. A197 (1995), 157.

[10] Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, T. G. Langdon, Acta Mater., 46 (1998), 3317.

[11] Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, T. G. Langdon, Acta Mater., 45, No.11 (1997), 4733.

[12] F. D. Torre, R. Lapovok, J. Sandlin, P. F. Thomson, C. H. J. Davies, E. V. Peraloma, Acta Mater., 52 (2004), 4819.

[13] G. Sakaia, Z. Horita, T. G. Langdon, Mater. Sci. Eng. A 393 (2005) 344.

[14] K. Edalati, T. Fujioka, Z. Horita, Mater. Sci. Eng. A 497 (2008) 168.

[15] Y. Ito, Z. Horita, Mater. Sci. Eng. A 503 (2009) 32.

[16] Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji, T. Sakai, Acta mater. Vol. 47, No. 2 (1999), 579.

[17] S.H. Lee, Y. Saito, N. Tsuji, H. Utsunomiya, T. Sakai, Scripta Mater., 46 (2002), 281.

[18] N. Tsuji, Y. Ito, Y. Saito, Y. Minamino, Scripta Mater., 47 (2002), 893.

- [19] X. Huang, N. Tsuji, N. Hansen, Y. Minamino, *Mater. Sci. Eng.*, A340 (2003), 265.
- [20] N. Hansen, X. Huang, R. Ueji, N. Tsuji, *Mater. Sci. Eng. A* 387 (2004), 191.
- [21] 日本金属学会, 「金属加工」, 丸善 (1997). 7
- [22] H. W. Kim, S. B. Kang, N. Tsuji, Y. Minamino, *Acta Mater.* 53 (2005) 1737.
- [23] N. Takata, Y. Ohtake K. Kita, K. Kitagawa, N. Tsuji, *Scripta Mater.*, 60 (2009), 590.
- [24] A. Cheng, E. Ma, T. M. Wang, L. J. Kecskes, K. M. Youssef, C. C. Koch, U. P. Trociewitz, K. Han, *Acta Mater.*, 53 (2005), 1521.
- [25] Y. Wang, M. Chen, F. Zhou, E. Ma, *Nature*, 419 (2002), 912.
- [26] F. D. Negroni, E. G. Thomsen, *Annals of the CIRP*, 35 (1986), 181.
- [27] X. Huang, *Scripta Mater.*, Vol. 38, No. 11 (1998), 1697.
- [28] N. Tsuji, Y. Ito, Y. Saito, Y. Minamino, *Scripta Mater.*, 47 (2002), 893.
- [29] X. Huang, N. Hansen, N. Tsuji, *Science*, 312 (2006), 249.
- [30] N. Tsuji, N. Kamikawa, R. Ueji, N. Takata, H. Koyama, D. Terada, *ISIJ Int.*, 48, No.8 (2008), 1114.
- [31] O. B. Pedersen, L. M. Brown, W. M. Stobbs, *Acta Metall.*, 29 (1981), 1843.
- [32] T. Hasegawa, T. Yakou, *Mater. Sci. Eng.*, 81 (1986), 189.
- [33] A. Abel, H. Muir, *Philos. Mag.*, 26 (1972), 489.
- [34] T. Kishi, T. Tanabe, *J. Mech. Phys. Solids*, 21 (1973), 303.
- [35] N. Christodoulou, O. T. Woo, S. R. Macewen, *Acta Metall.*, 34, No. 8 (1986), 1553.
- [36] M. Haouaoui, I. Karaman, H. J. Maier, *Acta Mater.*, 54, (2006), 5477.

[37] A. Vinogradov, Y. Kaneko, K. Kitagawa, S. Hashimoto, V. Stolyarov, R. Valiev, *Scripta Mater.*, 36, No. 11 (1997), 1345.

[38] N. Ibrahim, J. D. Embury, *Mater. Sci. Eng.*, 19 (1975), 147.

第2章 巨大ひずみ加工法としての強伸線加工

2. 1. 緒言

金属材料に、相当ひずみ 4 以上の巨大ひずみ加工 (severe plastic deformation; SPD) を与えることで、平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の超微細粒組織が形成されることが知られている。ARB (accumulative roll-bonding) や ECAP (equal channel angular pressing) といった SPD プロセスにおける超微細粒組織の形成と力学特性の変化は系統的に調べられているものの、極めて大きな相当ひずみを加える強伸線加工プロセス (deep wire drawing; deep WD) についてはほとんど調べられていない。引拔加工 (伸線加工) により、材料に累積的に大きなひずみを与えるという点においては、強伸線加工も SPD プロセスの一種とみることができるかもしれない。そこで本章では、強伸線加工プロセスが SPD の一種と見なすことができるのか、また、超微細粒組織をもつ線材が創製可能であるか否かを明らかにする。純銅に強伸線加工を施すことで形成される組織を調べ、さらに SPD の一種として知られる ARB 法により SPD 加工された純銅板材の組織との比較を行った。

2. 2. 実験方法

本章では 2 種類の純銅を使用した。強伸線加工プロセスにはタフピッチ銅 (tough pitch copper; TPC) を、ARB プロセスには無酸素銅 (oxygen free copper; OFC) を使用した。それぞれの化学組成を [Table 2.1](#) に示す。材料調達の都合により、TPC と OFC の二種類の銅材料を使用した。銅の純度は TPC が 99.989 mass %, OFC が 99.990 mass % であり、本研究の範囲では、組織形成に及ぼす化学組成の影響は極めて少ないものとする。

Table 2.1 Chemical compositions of the tough pitch copper provided for the deep WD process and the oxygen-free copper for the ARB process. (mass%)

	O	As	Bi	Fe	P	Pb	S	Cu.
Tough pitch copper for deep WD process	0.0067	<0.001	-	<0.001	0.001	<0.001	-	Bal.
Oxygen free copper for ARB process	0.0005	<0.001	<0.002	<0.001	<0.002	<0.002	<0.002	Bal.

Table 2.2 Pass schedule, resulted wire diameter, total reduction in area and total equivalent strain in the present deep WD process.

Pass no.	0	1	2	3	4	5	6	7
Wire diameter, d / mm	7.5	6.9	6.18	5.44	4.78	4.3	3.85	3.45
Total reduction in area, R (%)	0	15.4	32.1	47.4	59.4	67.1	73.7	78.8
Equivalent strain, ε^{WD}	0	0.2	0.4	0.6	0.9	1.1	1.3	1.6
Pass no.	8	9	10	11	12	13	14	15
Wire diameter, d / mm	3.2	2.7	2.31	1.815	1.43	1.13	0.897	0.741
Total reduction in area, R (%)	81.8	87.0	90.5	94.1	96.4	97.7	98.6	99.0
Equivalent strain, ε^{WD}	1.7	2.0	2.4	2.9	3.3	3.8	4.3	4.6
Pass no.	16	17	18	19	20	21		
Wire diameter, d / mm	0.613	0.506	0.418	0.346	0.286	0.236		
Total reduction in area, R (%)	99.3	99.5	99.7	99.8	99.85	99.90		
Equivalent strain, ε^{WD}	5.0	5.4	5.8	6.2	6.5	6.9		

出発材に使用した TPC には、鑄造、溝ロール圧延の後、十分に焼鈍したものを用いた。

このときの平均結晶粒径は 9.4 μm であった。強伸線加工プロセスは室温潤滑条件下にて種々のひずみで行った。強伸線加工プロセスで材料に与えられる相当ひずみ ε^{WD} は次式で示される。

$$\varepsilon^{WD} = \ln \frac{A_0}{A_n} \quad (2.1)$$

ここで A_0 と A_n は、それぞれ出発材の断面積と n パス伸線後の線材断面積を示す。

Table 2.2 は、本研究において用いた強伸線加工プロセスのパススケジュール、線径 d 、断面積減少率 R 、相当ひずみ ε^{WD} をまとめたものである。出発材の線径は 7.5 mm であり、最大 21 パス伸線加工後の線径は 0.236 mm である。最小線径（0.236 mm）まで加工されたときの減面率は 99.90 % であり、このときの累積相当ひずみは 6.9 となる。

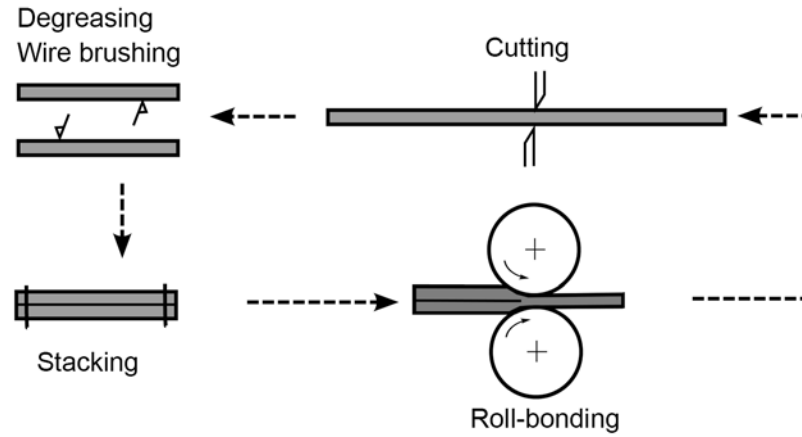


Fig. 2.1 Schematic illustration of the ARB process.

ARB プロセスに使用した OFC の出発材には、電析により作製された厚さ 1.0 mm の板を使用した．作製された出発材の結晶粒径は 21.6 μm であった．**Figure 2.1** は ARB プロセスの原理を示した模式図である．ARB 法とは、圧延後に切断した 2 枚の板に対して脱脂、ワイヤブラシによる表面処理を行った後、重ね合わせ、50 %接合圧延を行うプロセスである．この工程を室温、潤滑条件下で最大 10 サイクル繰り返した．1 サイクルあたり 50 %圧下率の ARB プロセスを n サイクル行った際の相当ひずみ ε^{ARB} は次のように示される．

$$\varepsilon^{\text{ARB}} = \left(\frac{2}{\sqrt{3}} \ln 2 \right) n^{\text{ARB}} \quad (2.2)$$

ここで、 n^{ARB} は ARB サイクル数を示す．ARB プロセスでは 1 サイクル（50 %圧延）あたり 0.8 の相当ひずみが加えられ、10 サイクル後の累積相当ひずみは 8.0 となる．

強伸線加工プロセスにより創製した線材（強伸線加工材）と、ARB プロセスにより創製した板材（ARB 材）に対して、透過型電子顕微鏡（transmission electron microscope; TEM）による材料組織観察と、電解放出電子銃を装備した走査型電子顕微鏡（field emission - type scanning electron microscope; FE-SEM）に付属する EBSP（electron backscatter diffraction patterning）による方位マッピングを行った．TEM 観察は日立製電子顕微鏡 H-800 を用い

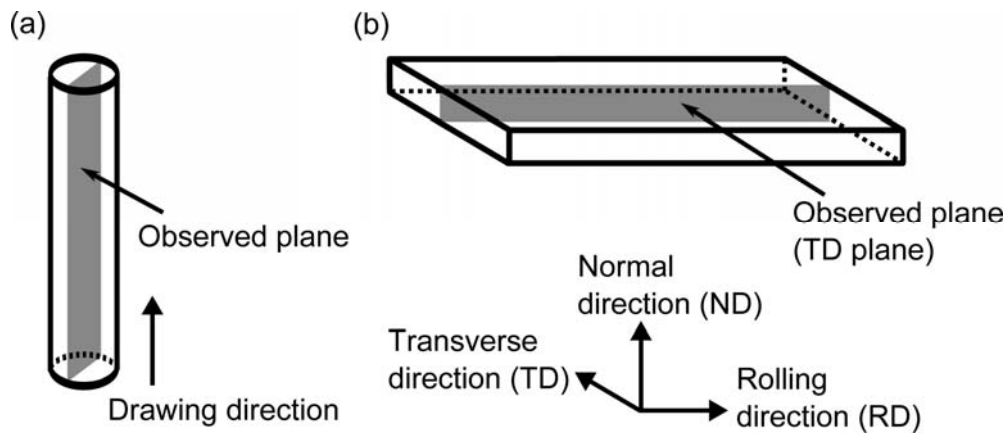


Fig. 2.2 Schematic illustrations of the observed planes in (a) a wire specimen and (b) a ARB processed sheet for TEM and SEM/EBSP observations.

て、加速電圧 200 kV にて行った。SEM/EBSP は Philips 社製 XL30 を用いて加速電圧 25 kV にて観察と分析を行った。EBSP 解析により得られたデータは、TSL 製 OIM ver. 5 を用いて解析した。Figure 2.2 は、強伸線加工材および ARB 材における組織観察面を示す模式図である。強伸線加工材については伸線方向に対して垂直な方向から、ARB 材については板幅方向 (transverse direction; TD) から組織を観察した。観察面には、エメリー紙を用いた機械研磨と、コロイダルシリカを用いたバフ研磨を行った後に、電解研磨を施した。このとき使用した電解液はリン酸-水-エタノール混合溶液 (重量比 2:1:1) である。EBSP 解析より得られたデータを用いて方位差 15°以上の大角粒界 (high angle grain boundary; HAGB) を解析し、分析視野における HAGB の平均間隔を切片法により求め、これを平均粒径 (粒の平均厚さ) とした。

2. 3. 実験結果と考察

Figure 2.3 は、種々のひずみが与えられた強伸線加工材の EBSP 解析から得た粒界マップである。図中の黒い線は方位差 15°以上の HAGB を、灰色の線は 2~15°の小角粒界 (low angle

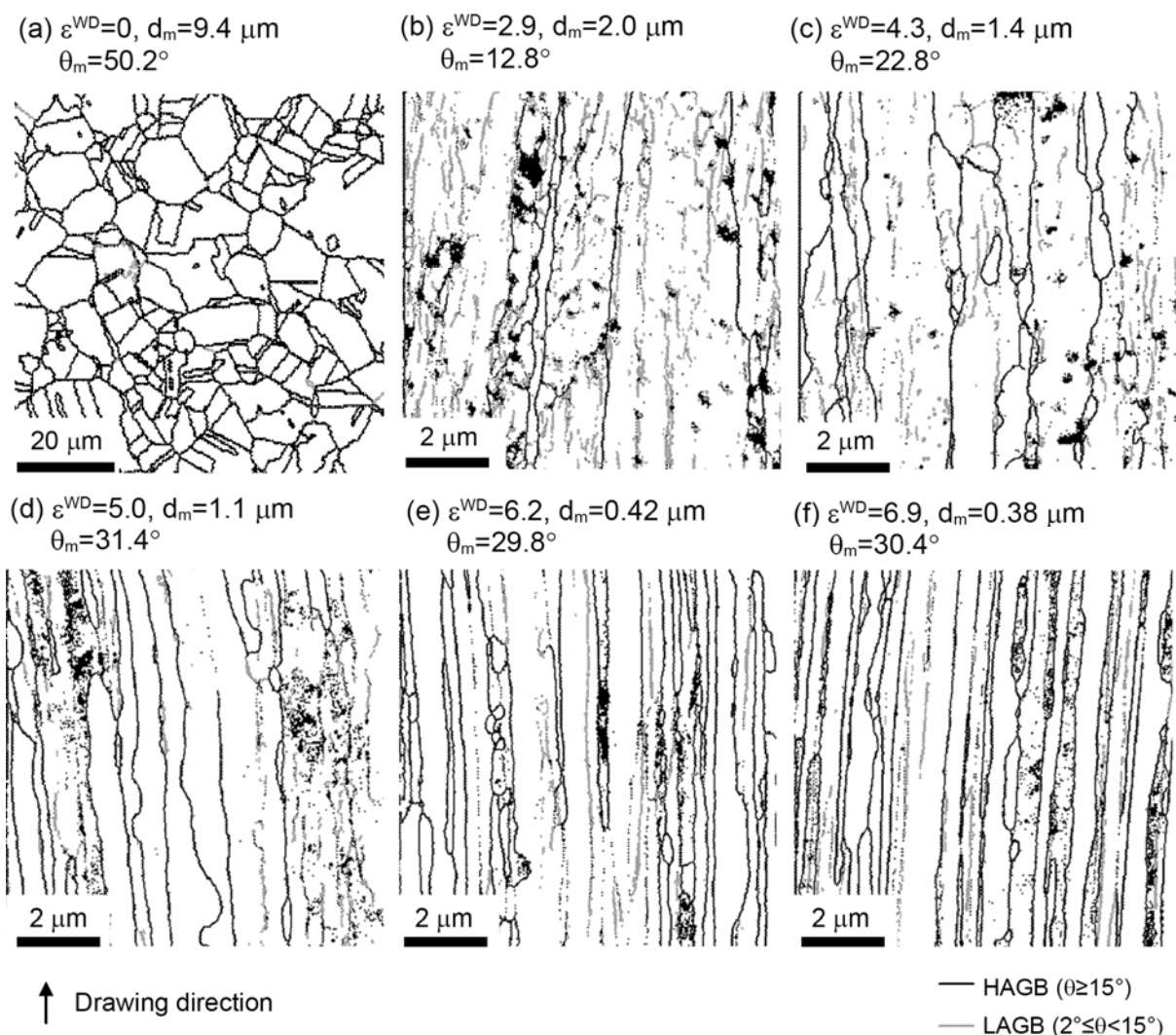


Fig.2.3 Grain boundary maps of the deep WD specimens drawn to various strains. (a) Starting wire ($\varepsilon^{\text{WD}}=0$), (b) wires drawn to $\varepsilon^{\text{WD}}=2.9$, (c) $\varepsilon^{\text{WD}}=4.3$, (d) $\varepsilon^{\text{WD}}=5.0$, (e) $\varepsilon^{\text{WD}}=6.2$ and (f) $\varepsilon^{\text{WD}}=6.9$. In the boundary maps, gray lines represent the boundaries with misorientation θ of $2^\circ \leq \theta < 15^\circ$, while black lines represent the boundaries with $\theta \geq 15^\circ$. θ_m and d_m are the mean misorientation angle and the mean grain size (mean HAGB spacing in the direction perpendicular to the drawing direction on the observed plane), respectively.

grain boundary; LAGB) を示している。また、 θ_m は平均方位差を示しており、 d_m は伸線方向と直角方向に切片法により計測した平均粒径である。なお、方位差 2° 未満の粒界は測定・解析の信頼性が低いため解析データから省いてある。出発材は平均粒径 $9.4 \mu\text{m}$ の等軸粒を示している (Fig. 2.3 (a))。強伸線加工プロセスの初期過程である $\varepsilon^{\text{WD}}=2.9$ (Fig. 2.3 (b)) の強伸線加工材では、伸線方向に伸長した粗大な粒がみられ、これは初期粒が伸長したもの

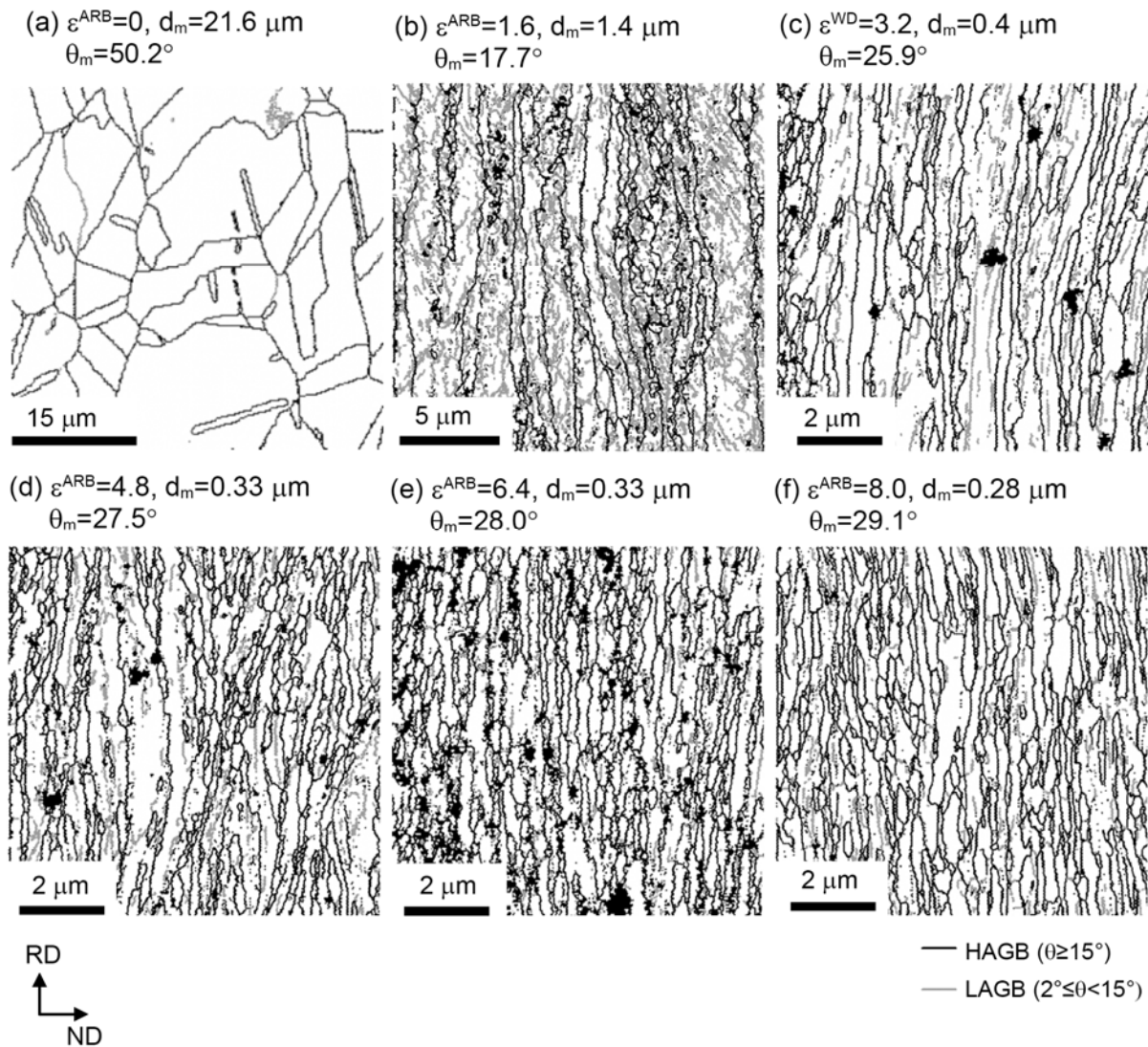


Fig.2.4 Grain boundary maps of the ARB specimens processed to various strains. (a) Starting sheet ($\varepsilon^{\text{ARB}}=0$), (b) sheets deformed to $\varepsilon^{\text{ARB}}=1.6$, (c) $\varepsilon^{\text{ARB}}=3.2$, (d) $\varepsilon^{\text{ARB}}=4.8$, (e) $\varepsilon^{\text{ARB}}=6.4$ and (f) $\varepsilon^{\text{ARB}}=8.0$. In the boundary maps, gray lines represent the boundaries with misorientation θ of $2^\circ \leq \theta < 15^\circ$, while black lines represent the boundaries with $\theta \geq 15^\circ$. θ_m and d_m are the mean misorientation angle and the mean grain size (mean HAGB spacing along ND), respectively.

だと考えられる。伸長した初期粒の内部には転位組織に対応すると思われる LAGB が多く見られた。相当ひずみが増加するにつれ (Fig. 2.3 (c, d, e)), 初期粒はあっそう伸長していき、大角粒界の間隔は減少していくことがわかる。相当ひずみ $\varepsilon^{\text{WD}}=6.9$ (Fig. 2.3 (f)) の強伸線加工材は $0.38 \mu\text{m}$ 間隔の大角粒界で分断されたラメラ組織を示していた。このとき伸線方向の粒の長さは、多くが $20 \mu\text{m}$ 以上であるが、いくつかは $0.3 \mu\text{m}$ 程度のものもみられた。加工初期 ($\varepsilon^{\text{WD}}=2.9, 4.3$) では、平均方位差は $12\sim 23^\circ$ と比較的小さいものの、相当ひず

み $\epsilon^{\text{WD}}=5$ では 31.4° となり、その後、平均方位差はほぼ一定であった。

Figure 2.4 は、ARB により種々のひずみまで加工された板材の粒界マップである。ARB の出発材は完全再結晶組織で、平均粒径は $21.6\ \mu\text{m}$ である (Fig. 2.4 (a))。相当ひずみ $\epsilon^{\text{ARB}}=1.6$ の ARB 材における HAGB で囲まれた粒は、RD 方向に伸長した初期粒だと考えられる。(Fig. 2.4 (b))。初期粒内には相当ひずみ $\epsilon^{\text{WD}}=2.9$ の強伸線加工材と同様に、転位組織に対応する LAGB が多くみられ、粒の近傍には $0.5\ \mu\text{m}$ 程度の小さな粒が観察された。ARB のひずみが増加するにつれ結晶粒は HAGB で分断された微細なラメラ組織を示すようになり、相当ひずみ $\epsilon^{\text{ARB}}=6.4$ および $\epsilon^{\text{ARB}}=8.0$ における ND 方向の粒の大きさ（厚さ）は、それぞれ $0.33\ \mu\text{m}$, $0.28\ \mu\text{m}$ であった (Fig. 2.4 (e, f))。また、ARB 材における RD 方向の結晶粒の長さは、相当ひずみ $\epsilon^{\text{ARB}}=8.0$ では $4\ \mu\text{m}$ 程度であり、これは強伸線加工材 ($\epsilon^{\text{WD}}=6.9$) における伸線方向への粒の長さ ($20\ \mu\text{m}$) に比べてかなり短いものであった。なお、平均方位差は 17.7° ($\epsilon^{\text{ARB}}=1.6$) から 25.9° ($\epsilon^{\text{ARB}}=3.2$) へと増加し、その後はほぼ一定であった。強伸線加工材と ARB 材ともに加工初期 (Fig. 2.3 (b) $\epsilon^{\text{WD}}=2.9$, Fig. 2.4 (b) $\epsilon^{\text{ARB}}=1.6$) は、結晶粒内に多くの LAGB を含む伸長した初期粒により構成される組織を示した。相当ひずみが増加するにつれ、強伸線加工材と ARB 材ともに結晶粒径 (HAGB の間隔) は減少していった。強伸線加工と ARB それぞれの加工後期 (Fig. 2.3 (f): $\epsilon^{\text{WD}}=6.9$, Fig. 2.4 (f): $\epsilon^{\text{ARB}}=8.0$) における結晶粒径は、 $0.38\ \mu\text{m}$ ($\epsilon^{\text{WD}}=6.9$) と $0.28\ \mu\text{m}$ ($\epsilon^{\text{ARB}}=8.0$) と、強伸線加工材の結晶粒径の方がやや大きかった。一方で、強伸線加工材の伸線方向と ARB の RD 方向の結晶粒の長さは、それぞれ $20\ \mu\text{m}$ ($\epsilon^{\text{WD}}=6.9$) と $4\ \mu\text{m}$ ($\epsilon^{\text{ARB}}=8.0$) と、強伸線加工材の方がはるかに大きかった。

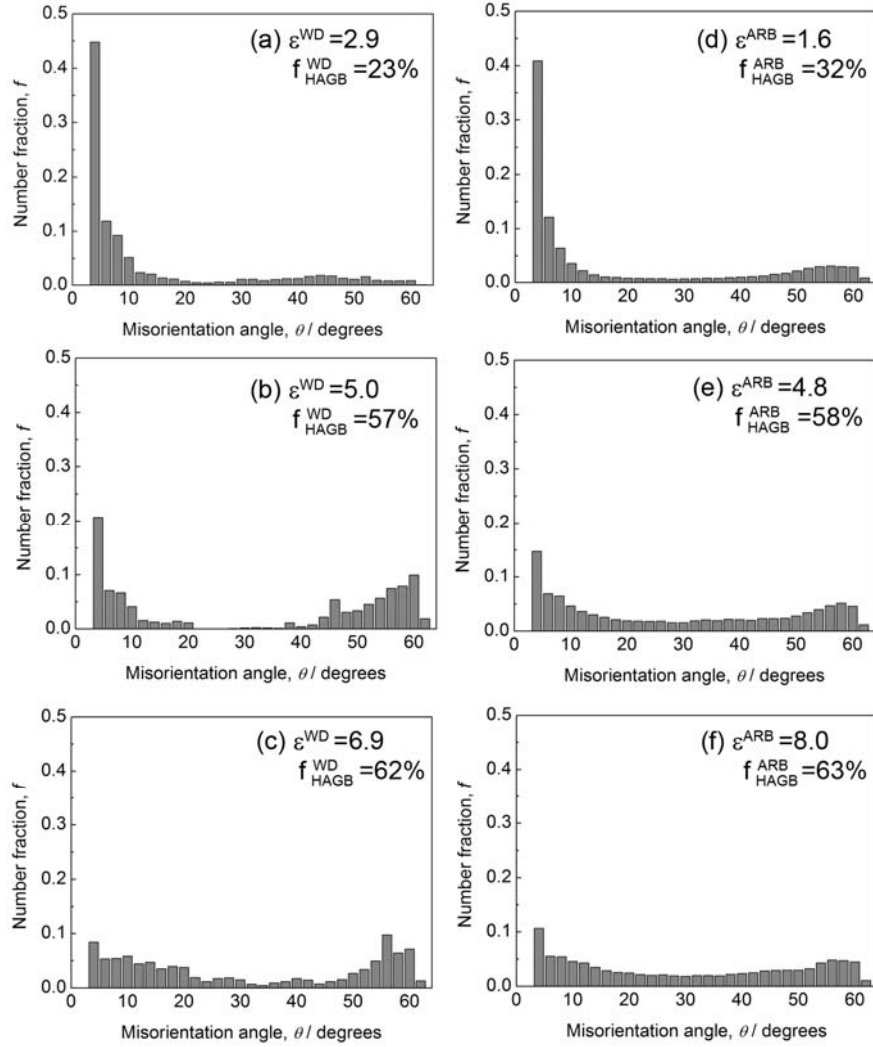


Fig.2.5 Misorientation angle distributions in the deep WD (a-c) and ARB (d-f) specimens processed to various equivalent strains. (a) $\varepsilon^{\text{WD}}=2.9$, (b) $\varepsilon^{\text{WD}}=5.0$, (c) $\varepsilon^{\text{WD}}=6.9$. (d) $\varepsilon^{\text{ARB}}=1.6$, (e) $\varepsilon^{\text{ARB}}=4.8$, and (f) $\varepsilon^{\text{ARB}}=8.0$. f_{HAGB} is the fraction of HAGBs.

次に強伸線加工材と ARB 材の EBSD 解析から得た方位差分布を Fig. 2.5 に示す．相当ひずみ $\varepsilon^{\text{WD}}=2.9$ (Fig. 2.5 (a)) の強伸線加工材中の多くの粒界は LAGB であり，ここでの HAGB は初期粒界であると考えられる．相当ひずみの増加とともに強伸線加工材中の HAGB の割合は増加し，相当ひずみ $\varepsilon^{\text{WD}}=5.0$ で 57 % (Fig. 2.5 (b))， $\varepsilon^{\text{WD}}=6.9$ で 62 % (Fig. 2.5 (c)) であった．強伸線加工材では相当ひずみが増加するにつれ 50~60° の方位差を持つ粒界が顕著に増加しており，これは伸線加工に伴う集合組織の形成と関連があると考えられる． $\varepsilon^{\text{ARB}}=1.6$ の ARB 材では，強伸線加工プロセス初期過程における強伸線加工材と同様に，多くの粒界

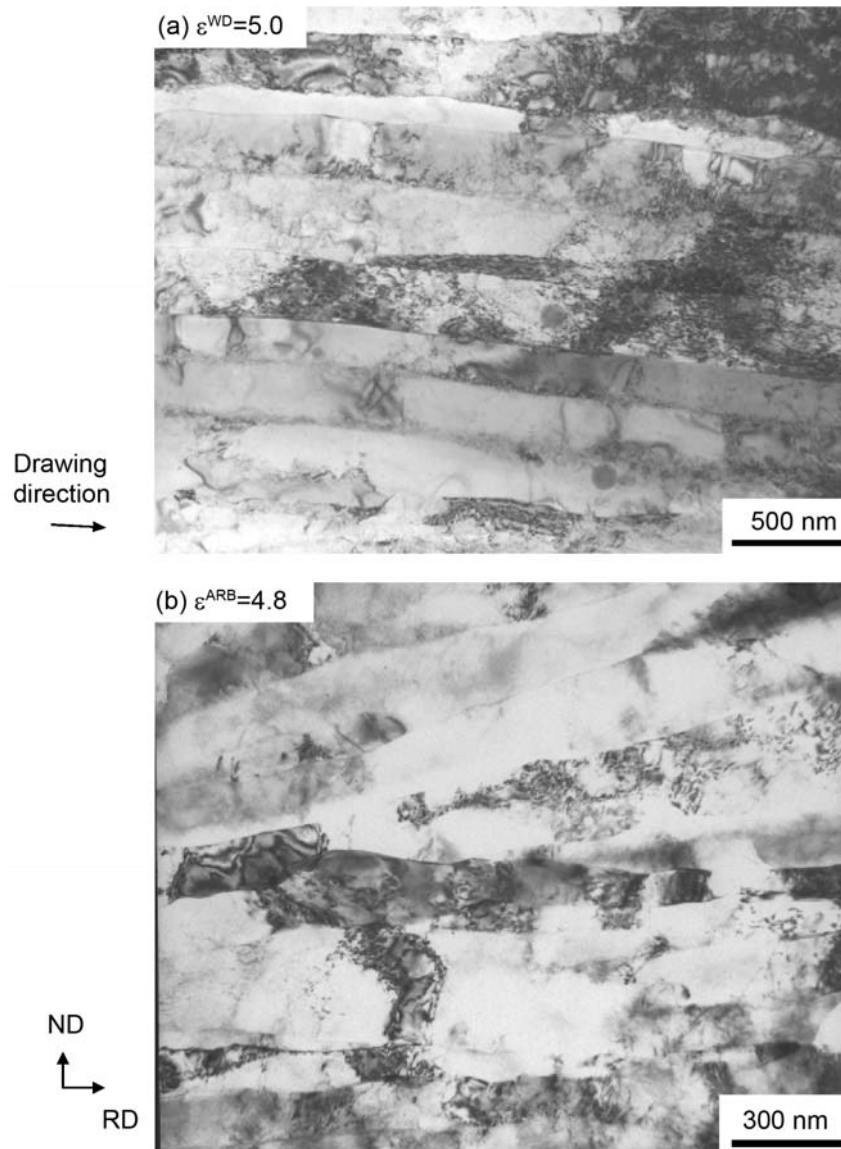


Fig.2.6 TEM microstructures of (a) the deep WD specimen at $\epsilon^{WD}=5.0$ and (b) the ARB specimen at $\epsilon^{ARB}=4.8$.

がLAGBであり，観察されるHAGBはおそらく初期粒界だと考えられる（Fig. 2.5 (d)）.

ARB材中のHAGBの割合はそれぞれ相当ひずみ $\epsilon^{ARB}=4.8$ で58%（Fig. 2.5 (e)）， $\epsilon^{ARB}=8$ で63%（Fig. 2.5 (f)）であった．強伸線加工プロセスとARBプロセスの後期過程では，強伸線加工材とARB材のいずれもHAGBの割合は60%以上を示した．

Figure2.6には，相当ひずみ $\epsilon^{WD}=5.0$ の強伸線加工材と $\epsilon^{ARB}=4.8$ のARB材のTEM像を示す．強伸線加工材は伸線方向に伸長したラメラ組織を示し，結晶粒の内部には転位組織が

観察された。伸線方向と直角方向の粒界間隔は $0.5\ \mu\text{m}$ 程度であった。ARB 材においても、強伸線加工材と比較的良く似た転位を含む伸長粒が観察されており、ND 方向の結晶粒径（粒の厚さ）は $0.33\ \mu\text{m}$ であった。これら結晶粒径の値は EBSD 解析結果から得た HAGB の間隔より小さい。EBSD 解析から得た粒界マップには、伸線方向（または圧延方向）に伸長した LAGB も観察されるが（Fig. 2.3 (d), Fig. 2.4 (d)），HAGB のみを用いて結晶粒径を求めている。また、方位差 2° 未満の粒界は EBSD による測定・解析の信頼性が低いため解析データから省いていた。一方、TEM 像では HAGB と LAGB が区別されず、結晶粒径測定には両方が加味された。こうした理由から、TEM 像を利用して求めた結晶粒径は、EBSD 解析結果から得た HAGB の間隔より小さい値であったと考えられる。いずれにせよ、両試料とも類似した超微細粒組織となっており、微細な粒内に転位下部組織を持つ一種の加工組織であることが明らかとなった。強伸線加工法は、このような超微細粒組織が得られるという点において、ARB などに代表される SPD の一種とみなすことができる。

Figure 2.7 は、強伸線加工材と ARB 材の HAGB の割合と相当ひずみの関係を示している。強伸線加工材の HAGB の割合は、相当ひずみ $\varepsilon^{\text{WD}}=2.9$ から 5.0 にかけて、 23% から 57% へと大きく増加しており、その後、緩やかに増加し、 62% ($\varepsilon^{\text{WD}}=6.9$) に到達した。ARB 材の HAGB の割合は、相当ひずみ $\varepsilon^{\text{ARB}}=1.6$ から 3.2 にかけて、 32% から 53% へと著しく増加しており、その後、緩やかに増加し $\varepsilon^{\text{ARB}}=8.0$ では 63% を示した。相当ひずみ $\varepsilon^{\text{WD}}=5$ 以降の強伸線加工材の HAGB の割合は、ARB 材のそれとほぼ同じ変化を示しており、 $\varepsilon^{\text{WD}}=6$ 以降ではおおよそ 60% 程度で飽和しているように見える。一方、強伸線加工プロセス初期過程における強伸線加工材の HAGB の増加は明らかに遅れていた。この点については、後述す

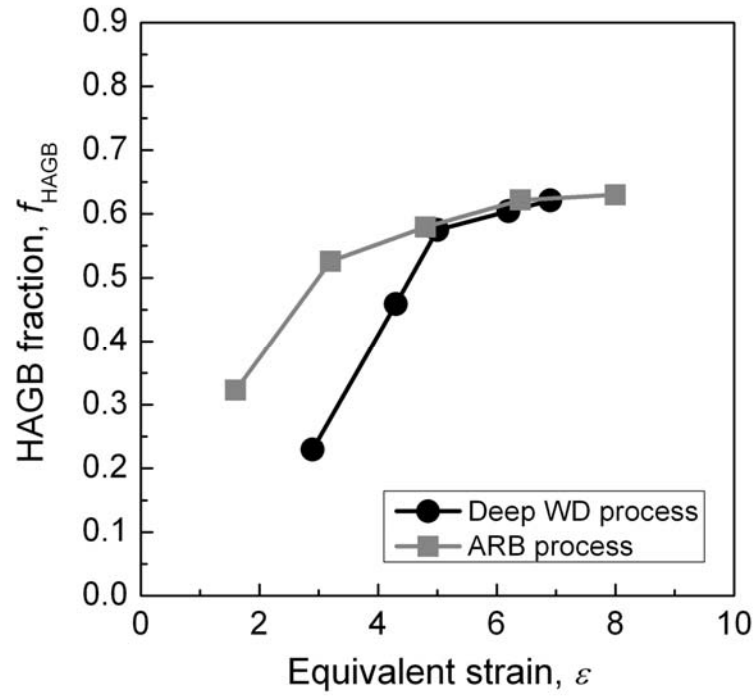


Fig.2.7 HAGB fraction in the deep WD and ARB specimens as a function of equivalent strain applied.

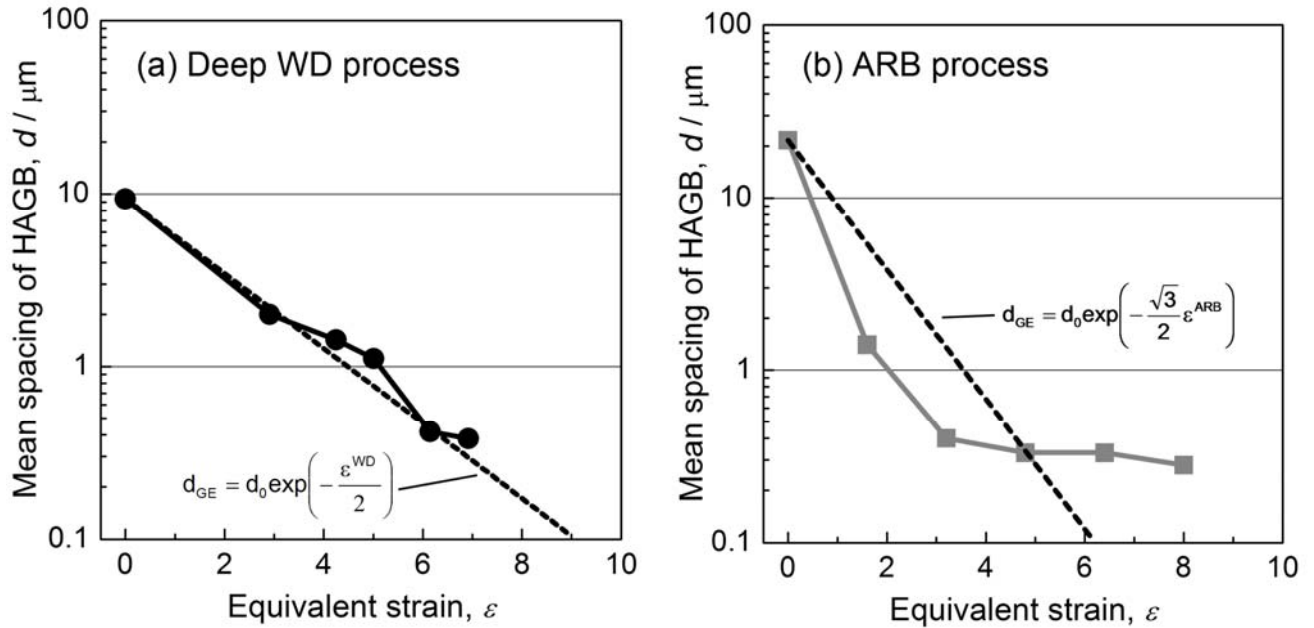


Fig.2.8 Change in mean spacing of HAGBs in (a) the deep WD specimens and (b) ARB specimens as a function of equivalent strain. The mean HAGB spacing was measured in the direction perpendicular to the drawing direction for the deep WD specimens and along ND for the ARB specimens, respectively. The broken lines indicate the geometrically expected thickness of the initial grains, d_{GE} , calculated from the total equivalent strain, ϵ , and initial grain size, d_0 , according to the equations superimposed in the figures.

る結晶粒径の変化と併せて後に考察する。

Figure 2.8 は、EBSP 解析より得たデータから求めた強伸線加工材と ARB 材における HAGB の平均間隔（平均粒径）の変化と相当ひずみの関係を示している。強伸線加工材の粒径は観察面上で伸線方向と垂直な方向に計測し、ARB 材については、観察面上の ND 方向に計測した。図中の破線は相当ひずみ ε の変形後、初期粒径 d_0 から幾何学的に予測される粒の厚さ d_{GE} を示している。強伸線加工材の平均粒径は、相当ひずみの増加とともに減少し、相当ひずみ $\varepsilon^{WD}=6.9$ では $0.38\ \mu\text{m}$ を示した (Fig. 2.8 (a))。強伸線加工材の結晶粒径は、幾何学的に計算される初期粒径の値（破線）とほぼ同等の大きさで変化している。一方、ARB 材の平均粒径は、相当ひずみ $\varepsilon^{ARB}=0.8\sim 3.2$ の加工初期段階で急速に減少した (Fig. 2.8 (b))。相当ひずみ $\varepsilon^{ARB}=1.6$ と $\varepsilon^{ARB}=3.2$ の平均粒径は、それぞれ $1.4\ \mu\text{m}$, $0.4\ \mu\text{m}$ であり、これらは幾何学的に計算される初期結晶粒径よりはるかに小さかった。ARB 材の平均粒径は相当ひずみ $\varepsilon^{ARB}=4.8$ にて破線と交差し、その後、 $0.3\ \mu\text{m}$ 程度の値で飽和した。ARB プロセスでは、加工初期過程で急速に結晶粒が微細化するのに対し、強伸線加工プロセス初期過程における強伸線加工材の結晶粒径の微細化は、明らかに緩やかな変化であった。

以上の結果をもとに、加工による超微細粒組織形成過程を考察する。計測された結晶粒径の値が、幾何学的に予想される初期粒径の変化を示す破線 (Fig. 2.8) より下に位置することは、加工による新たな粒（粒界）の創出を示唆している。逆に、破線より上に計測値が位置することは新たな粒（粒界）の創出が無いことか、むしろ粗大化が生じていることを示唆する。ARB 材の加工初期においては、結晶粒径は急速に減少し、その値は破線より明らかに下に位置している。これは初期粒内に新たな粒界が形成されていることを示して

いる[1]。このような微細化プロセスは grain subdivision とよばれ、fcc 金属の変形過程で確認されている[2-5]。grain subdivision とは、塑性変形に伴って大きな方位差を持つバウンダリーが結晶粒内に多数導入され、結晶粒がサブミクロンオーダーまで分断される、結晶粒微細化過程をいう。相当ひずみ $\epsilon^{\text{ARB}}=4.8$ 以上になると、結晶粒径は $0.3\ \mu\text{m}$ 程度で飽和しており、これは破線より明らかに大きい値である。このことは、ARB 加工の後期における一種の結晶粒の粗大化を示唆している。SPD プロセスにおける結晶粒径変化の飽和についてはいくつかの研究例が報告されている[4,6]。ARB 加工された IF 鋼、A1100、OFC は、ARB 加工の後期において、いずれもほぼ一定の結晶粒径を示す[4]。

一方で、強伸線加工材の平均粒径は、おおよそ破線に沿って変化していた。強伸線加工材の平均粒径が、破線とほぼ同等に推移する理由として、二通りの解釈が考えられる。一つは、伸線加工により結晶粒が幾何学的に引き延ばされていることである。もう一つは、grain subdivision による微細化と同時に粒の粗大化（回復）が起こり、結果的に破線とほぼ同等の結晶粒径となることである。ここで、伸線加工材の結晶粒の長さに着目すると、加工後期過程（ $\epsilon^{\text{WD}}=6.9$ ）ではおおよそ $20\ \mu\text{m}$ 程度であり、一部には $0.3\ \mu\text{m}$ 程度のものも見られていた (Fig. 2.4(f))。伸線加工により初期粒が幾何学的に伸びただけであれば、相当ひずみ 6.9 では結晶粒長が $200\ \mu\text{m}$ 以上になるはずである。つまり、強伸線加工プロセスに伴い、少なくとも伸線方向には初期粒が分断されていることを示唆している。

ARB と比較して強伸線加工では結晶粒の微細化が遅れている理由の一つには、伸線加工 1 パスあたりのひずみが小さいことが考えられる。ECAP プロセスにおいては、小さなひずみを累積したときの組織形成について報告されている[7]。ECAP は屈曲した貫通孔をもつ

ダイスに材料を繰り返し通過させる加工法であるが、このダイス角度が組織の微細化過程に影響する。ダイス角度が大きい、すなわち ECAP プロセスの 1 パスあたりのひずみが小さいときに、超微細粒組織の形成は遅れていた。例えばダイス角度が 135° ($\epsilon=0.47$) の場合、11 パス後 ($\epsilon=5.15$) の組織は、ダイス角度が 90° ($\epsilon=1.05$) の場合の 1~2 パスに類似した、初期粒内にサブグレインが形成された組織であった。これと同様に、本研究で用いた強伸線加工プロセスの 1 パスあたりの平均相当ひずみは 0.2 程度と小さいため、強伸線加工プロセスの超微細粒組織形成が ARB (1 パスあたりの相当ひずみは 0.8) と比較して遅かったものと考えられる[8]。

一方、ARB プロセスでは、加工初期において初期粒内で grain subdivision が起こることにより急速に微細化が進み、その後は一種の粗大化プロセスが起きている。強伸線加工プロセスの後期過程 ($\epsilon^{\text{WD}}=6.2, 6.9$) においても結晶粒径は $0.4 \mu\text{m}$ 程度で飽和しているようにみられた。加工プロセスの後期過程における結晶粒径がなぜ飽和するのかというメカニズムの詳細は明らかとなっていない。

ここまでの結果により、強伸線加工プロセスにより形成される組織は粒内に転位を含む伸長した超微細粒組織であり、本質的には加工組織であると考えられる。伸線加工に垂直な方向における結晶粒の大きさは、ARB プロセスで得られる TD 方向の結晶粒径と同程度であった。よって強伸線加工法は、多くの転位が結晶粒に内包された超微細粒組織が形成されるという点において、SPD の一種とみなすことができることを明らかにした。一方で、強伸線加工法と ARB 法では組織形成過程に違いがみられた。強伸線加工プロセスの加工初期における組織形成は、ARB プロセスに比べて遅れており、強伸線加工材の結晶粒径（伸

線加工に垂直な方向の HAGB 間隔)は幾何学的に予測される初期粒界の間隔とほぼ同等であった。しかし、結晶粒長は幾何学的に予測される初期粒長よりはるかに短かった。よって、強伸線加工プロセスにおける純銅線材の結晶粒微細化機構は、ARB と同様に基本的には grain subdivision が起こることにより超微細粒組織が形成されるものであると考えられる。しかし、伸線加工では ARB と比べて、結晶粒微細化が遅れていた。これは伸線加工における 1 パスあたりに導入されるひずみが、ARB の 1 サイクルにて与えられるひずみに比べて小さかったことによるものと考えられる。

2. 4. 結言

本章では強伸線加工に伴う純銅材料の組織の変化を、ARB 法により同程度の相当ひずみまで加工された純銅板の組織と比較しながら調査した。本章で得られた主な知見は下記のとおりである。

1. 強伸線加工により作製された純銅伸線加工材には、粒内に転位下部組織をもつ伸長した超微細粒組織が形成されることを明らかにした。これは ARB 法により加工された銅材料と同様の組織形態であった。相当ひずみ 6.9 まで伸線加工されたときの結晶粒径は $0.38\ \mu\text{m}$ 程度であり、これは同程度の相当ひずみの ARB 材の粒径よりやや大きいものであった。相当ひずみ 6.9 における強伸線加工材の HAGB の割合と平均方位差はそれぞれ 62 %と 30.4° であり、同程度の相当ひずみの ARB 材にみられた値 (63 %, 29.1°) とほぼ同じであった。強伸線加工は、転位を内包する超微細粒組織が形成されるとい

う点において、SPD の一種と考えて良いと結論づけることができる。

2. 強伸線加工に伴い純銅細線には、grain subdivision が起こることで超微細粒組織が形成されると考えられる。強伸線加工プロセスの初期過程では、純銅細線の微細組織形成が ARB プロセスより遅れる傾向にあった。これは伸線加工においては1パスあたりに導入されるひずみが小さかったことに起因するものと考えられる。

参考文献

- [1] B. L. Li, N. Tsuji, N. Kamikawa, Mater. Sci. Eng., A423 (2006), 331.
- [2] N. Tsuji, Y. Ito, Y. Saito, Y. Minamino, Scripta Mater., 47 (2002), 893.
- [3] X. Huang, N. Tsuji, N. Hansen, Y. Minamino, Mater. Sci. Eng., A340 (2003), 265.
- [4] N. Tsuji, N. Kamikawa, B. Li, Mater. Sci. Forum, 539–543 (2007), 2837.
- [5] N. Hansen, Metall. Mater. Trans., 32A (2001), 2917.
- [6] N. Takata, K. Yamada, K. Ikeda, F. Yoshida, H. Nakashima, N. Tsuji, Mater. Trans., 48 (8) (2007), 2043.
- [7] K. Nakashima, Z. Horita, M. Nemoto, Acta Mater., 46 (5) (1998), 1589.
- [8] M. Zehetbauer, D. Trattner, Mater. Sci. Eng., 89 (1987), 93.
- [9] N. Takata, S.H. Lee, N. Tsuji, Mater. Lett., 63 (2009), 1757.
- [10] W. Wei, C. Guang, W. Jingtao, C. Guoliang, Rare Met. 25 (6) (2006), 697.
- [11] H. Kim, S. Kang, N. Tsuji, Y. Minamino, Acta Mater., 53 (2005), 1737.

- [12] S. V. Dobatkin, J. A. Szpunar, A. P. Zhilyaev, *Mater. Sci. Eng.*, A 462 (2007) 132.
- [13] N. Lugo, N. Llorca, J.M. Cabrera, Z. Horita, *Mater. Sci. Eng.*, A 477 (2008), 366.
- [14] A. Mishra, B. K. Kad, F. Gregori, M. A. Meyers, *Acta Mater.*, 55 (2007), 13.

第3章 純銅細線の強伸線加工に伴う超微細粒組織形成と力学特性

3. 1. 緒言

前章では，強伸線加工（deep WD）における銅線の組織形成過程について，典型的な巨大ひずみ加工（SPD）の一種である繰返し重ね接合圧延法（ARB）の場合と比較しながら基礎的な調査を行った．これにより，結晶粒内に多くの転位を含む $1\ \mu\text{m}$ 以下の超微細粒組織が形成されるという点において，強伸線加工法は SPD の一種とみなすことができることを明らかにした．強伸線加工に伴う純銅細線の組織形成過程では，初期粒が分断される grain subdivision により超微細粒組織が形成されていくと考えられることを示した．本章では，強伸線加工プロセスにより形成される純銅の超微細粒組織の詳細，すなわち結晶粒径および転位下部組織と集合組織形成などを調査し，これらの材料組織パラメータと力学特性との関係を明らかにすることを目的とした．

3. 2. 実験方法

本章の実験で使用した無酸素銅 (oxygen free copper; OFC) の化学組成を [Table 3.1](#) に示す．出発材は鋳造，溝ロール圧延の後，十分に焼鈍したものをを用いた．焼鈍された出発材の平均粒径は $30\ \mu\text{m}$ であった．出発材に対して室温潤滑下条件にて，多段パスにより累積的に大きなひずみを与える強伸線加工を行った．このときの引き抜き速度は $100\ \text{mm/min}$ 一定とした．強伸線加工プロセスにおける相当ひずみ ϵ^{WD} は，第2章で示した式(2.1)で示される．

[Table 3.2](#) は，本章で行った強伸線加工プロセスのパススケジュール，線径 d ，断面積減少率 R および相当ひずみ ϵ^{WD} をまとめたものである．累積相当ひずみ 8.1 まで加工する際

Table 3.1 Chemical composition of the oxygen-free copper studied.												[mass%]	
O	Al	As	B	Fe	Mn	Ni	P	Pb	Si	An	Zn	Ag	Cu
<0.005	<0.001	<0.001	0.007	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	Bal.

Table 3.2 Pass schedule, resulted wire diameter, total reduction in area and equivalent strain in the present deep WD process.

Pass no.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Wire diameter, d / mm	12	9	8.3	7.5	7	6.9	6.18	5.44	4.78	4.33
Total reduction in area, R (%)	0	43.75	52.16	60.94	65.97	66.94	73.48	79.45	84.13	86.98
Equivalent strain, ϵ^{WD}	0	0.6	0.7	0.9	1.08	1.11	1.3	1.6	1.8	2.0
Pass no.	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Wire diameter, d / mm	3.85	3.45	3.2	2.7	2.6	2.31	1.82	1.6	1.43	1.13
Total reduction in area, R (%)	89.71	91.73	92.89	94.94	95.31	96.29	97.70	98.22	98.58	99.11
Equivalent strain, ϵ^{WD}	2.3	2.5	2.6	3.0	3.1	3.3	3.8	4.0	4.3	4.7
Pass no.	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Wire diameter, d / mm	1.04	0.95	0.9	0.74	0.61	0.51	0.45	0.35	0.28	0.21
Total reduction in area, R (%)	99.25	99.37	99.44	99.62	99.74	99.82	99.86	99.91	99.95	99.97
Equivalent strain, ϵ^{WD}	4.9	5.1	5.2	5.6	6.0	6.3	6.6	7.1	7.5	8.1

の出発材の線径は 12 mm で、30 パス後の最小線径は 0.21 mm である。このときの断面積減少率は 99.97 %である。強伸線加工ではプロセスの進行とともに試料の断面積が減少するため、与えられる累積相当歪みに応じて最終線径が異なる。そのため引張試験により延性の評価を行う際、線径が異なることで局所伸びの大きさが変化してしまう。つまり線径が大きい場合には局所伸びが細線に比べて大きくなるため、全伸びの適切な評価ができない。伸びに対する線径の影響をなくすためには、相当歪みによらず引張試験時の線径を同一とする必要がある。そこで最終線径が同じになるように出発材の線径を変えることとした。これにより、相当歪みは異なるが線径が同じとなる試料を作製した。例えば、相当ひずみ

2 の伸線加工材を作製するためには、Pass No. 25 の線径 0.61 mm の線材を、結晶粒径が発材 ($\phi 12$) とほぼ同じになるようにあらかじめ十分な熱処理を施してから、線径 0.21 mm で伸線加工を行った。

作製した線材の組織は EBSP による方位マッピングと、走査型透過電子顕微鏡 (FE-STEM) を用いた観察により評価した。観察面は線材の横断面 (伸線加工方向に垂直な面) とし、伸線方向から SEM/EBSP および STEM にて観察した。SEM/EBSP には日本電子製 JSM-7100F を使用して、加速電圧 25 kV にて観察と分析を行った。STEM 観察には、日本電子製 JEM-2100F を使用し、加速電圧 200 kV にて行った。また、一部の試料における SEM/EBSP 観察は、第 2 章で示したような、伸線方向に垂直な方向から行った (Fig. 2.2(a))。EBSP 解析のための試料調整には、Ar イオンを利用した断面試料作製装置である日本電子製 cross-section polisher (CP) SM-09010 を使用した。Figure 3.1 は、CP による断面試料調整を模式的に示したものである。線材試料の直上に遮蔽板 (shield plate) とよばれるスパッタリングされにくい材質の板を設置したのち、断面観察を行う位置に遮蔽板の端部を配置し、上方から Ar イオンを試料に照射する。遮蔽板から突き出した試料部分がスパッタリングされ、遮蔽板端面位置の試料断面が得られる。このときの Ar イオン加速電圧は 8 kV とした。

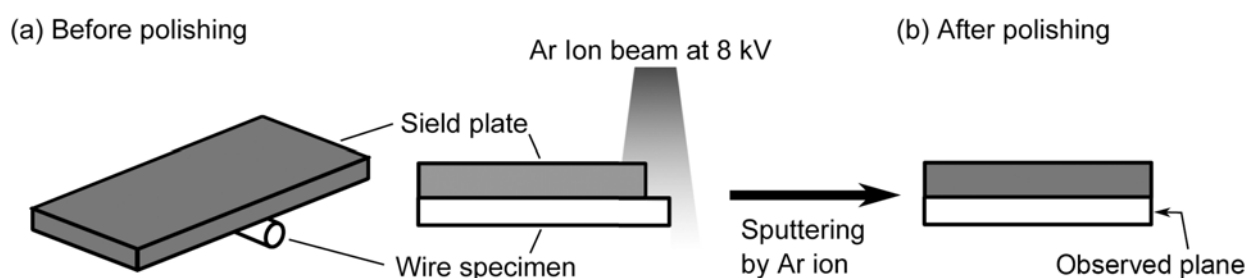


Fig. 3.1 Schematic illustration showing preparation of the specimen for EBSP observation by Ar ion beam.

STEM 観察試料は SII 製の focused ion beam (FIB) SMI-2060 を用いて加速電圧 30 kV にて作製した。一部の試料においては、TEM で菊池線回折図形を取得し、詳細な結晶方位差を解析した。EBSP 解析データを用いて、結晶粒径を測定した。大角粒界 (HAGB) および小角粒界 (LAGB) の定義、結晶粒径の算出方法は第 2 章と同様である。STEM 画像から、画像解析ソフト Win-roof を用いることにより、結晶粒の面積と転位の総長さを求めることで転位密度を算出した。転位密度の測定方法を次に述べる。Figure 3.2 は、厚さ t の STEM 観察試料を模式的に示したものである。STEM 観察試料内には、 n 本の転位を内包する面積 S をもつ結晶粒がある。画像解析により、観察視野の結晶粒の面積と、その粒内に観察される 1 本ずつの転位の長さ l_i を計測した。これらの転位の総延長を求め、粒の体積で除することで転位密度を算出した。粒の体積は画像解析ソフトを用いて計測した粒の面積 S と STEM 観察試料の厚さ t の積から求めた。FE-SEM 中にて、STEM 観察試料を垂直に立てることで、試料の厚さ t を測定した。転位密度 ρ は次式で示される。

$$\rho = \sum_{i=1}^n \frac{l_i}{S \cdot t} \quad (3.1)$$

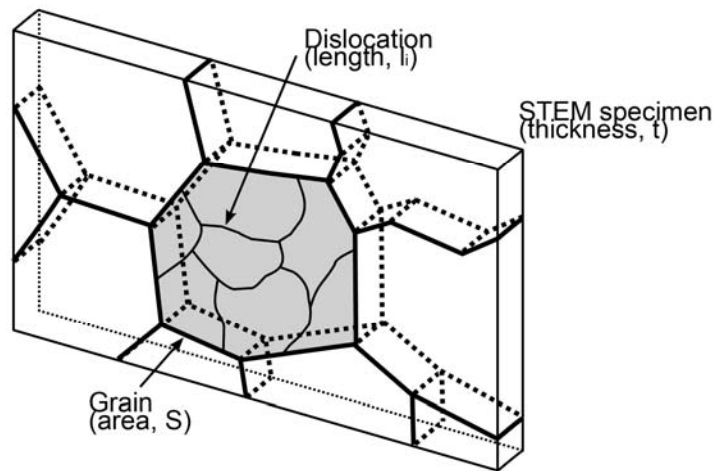


Fig. 3.2 Schematic illustration of a STEM specimen with thickness, t . A grain with area of S including dislocations with each length of l_i is represented.

種々のひずみまで加工された伸線材から、長さ 200 mm の細線試験片を切り出して、力学特性を室温にて引張試験により評価した。Figure 3.3 は、線材の引張試験に使用した機器の写真と模式図を示している。巻き付け式線材つかみ具 (yarn grip) とビデオ式伸び計を備えたインストロン製の引張試験機 (Instron 5582) を使用した。ビデオ式伸び計のマークとして、スリット付きのφ4 mm のスチロールボールを使用した。スリットに線材を挟み込むことでスチロールボールを線材に取り付けた。標点間距離は 55 mm とし、初期ひずみ速度 $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ にて引張試験を行った。

導電率測定は、種々のひずみまで加工された伸線材から、長さ 1200 mm の試験片を切り出して、室温にて四端子法により測定した。使用した装置は、日置電機製抵抗測定器 HIOKI 3541 である。電圧測定端子間距離は 1000 mm とし、線材に 10 mA 通電したときの電圧 V を計測した。導電率は、国際軟銅規格 (international annealed copper standard; IACS) の値、

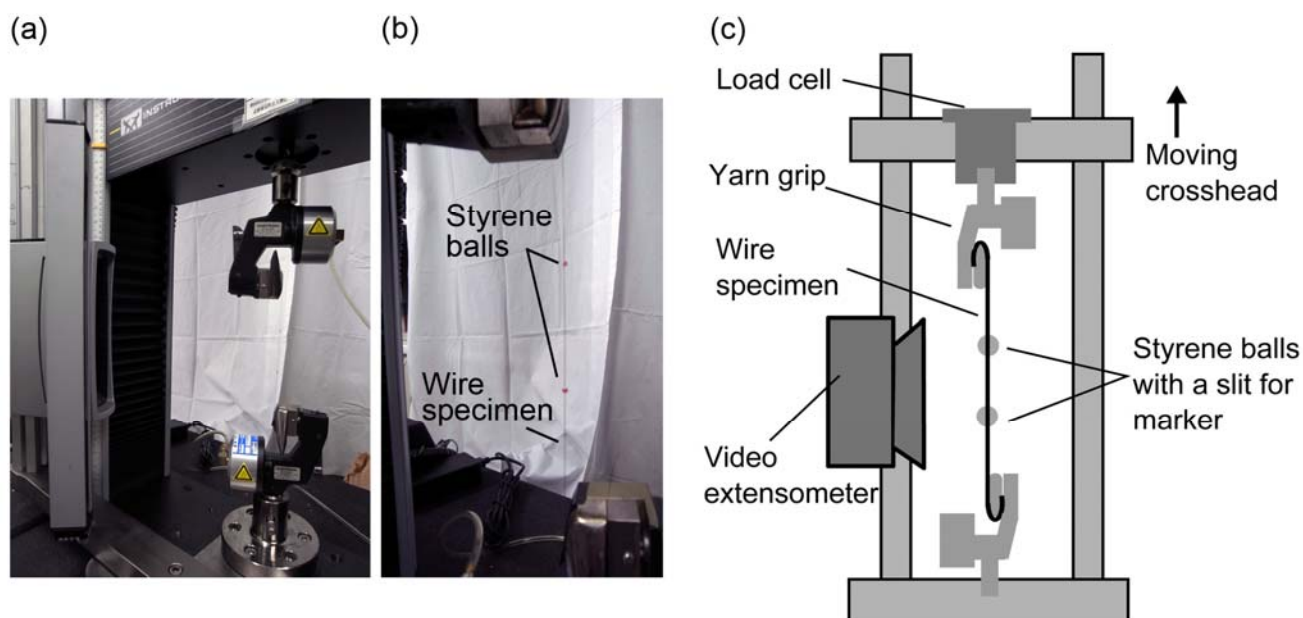


Fig. 3.3 Photographs (a, b) and a schematic illustration (c) of the instron type tensile test machine with the video extensometer and the yarn grips. Photograph (b) is the magnified view of the wire specimen fixed in the yarn grips with styren balls as markers.

$1.7241 \times 10^{-8} \Omega \text{m}$ を 100 % IACS として表記する．導電率 κ は次式より算出される．

$$\kappa = \frac{1.7241 \times 10^{-8} \cdot I}{V} \times 100 \quad (3.2)$$

ここで、 V は四端子法により計測した電圧値、 I は計測時の通電電流（10 mA）である．

3. 3. 実験結果

3. 3. 1 強伸線加工材の力学特性

種々のひずみにおける強伸線加工材の公称応力－公称ひずみ曲線を、[Fig. 3.4](#) ((a) 公称ひずみ 0~30 %，(b) 公称ひずみ 0~5 %) に示す．相当ひずみが $\varepsilon^{\text{WD}}=1\sim3$ 程度の線材は、降伏に至るとすぐに破断した．そのため、本章では 0.1%耐力を降伏とみなした．また、公称応力－公称ひずみ曲線では、局所伸びが明瞭に観察されていないことがわかる．これは、線材の直径が 0.21 mm であるのに対し、標点間距離が 55 mm と比較的長いため、局所くびれの長さが相対的に非常に短くなることに起因しているものと思われる．そのため線材の局所伸びを正確に検知することは困難であった．標点間距離が線材の伸びの計測に及ぼす影響については、本章末の Appendix にて述べる．

強伸線加工プロセスにより、線材の 0.1%耐力は急速に上昇し、450 MPa ($\varepsilon^{\text{WD}}=3$) まで達し、その後は緩やかに低下した．また引張強さは相当ひずみ 3 で 470 MPa に到達した．これは出発材のおよそ 2 倍であった．引張強さは相当ひずみ 6 でおおよそ飽和しており、最大で 496 MPa ($\varepsilon^{\text{WD}}=6$) を示した．均一伸びは 21.8 %（出発材）から 0.4 % ($\varepsilon^{\text{WD}}=2.0$) へと大幅に低下するが、相当ひずみ 4 以上では加工とともに増加しており、最終的には 1.7 % ($\varepsilon^{\text{WD}}=8$) を示した．全伸びの変化も、均一伸びとほぼ同じ傾向を示した．いずれの相当ひ

ずみにおいても、均一伸び、全伸びともに出発材と比べて 1/10 以下まで低下した。

Figure 3.4 をもとに、相当歪みと強伸線加工材の力学特性との関係を Fig. 3.5 にまとめた。

伸線材の 0.1% 耐力は相当ひずみ 3 まで急速に上昇した後、緩やかに減少する傾向がみられ、

引張強さとの差が広がっていた。一方、引張強さは相当ひずみ 2 にて 450 MP へと増加し、

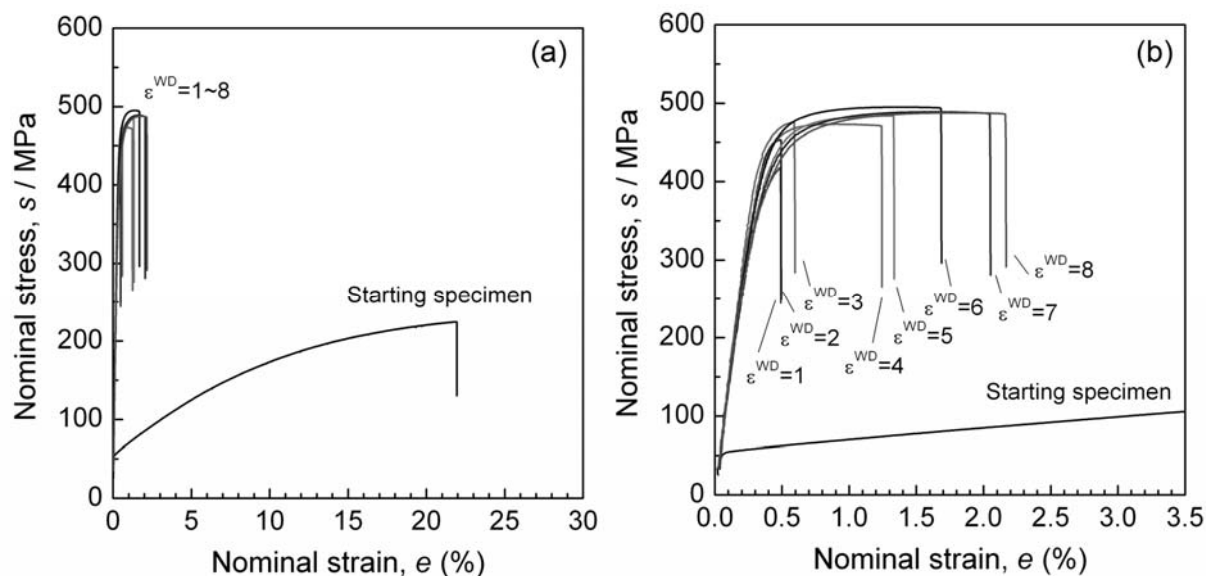


Fig. 3.4 Nominal stress-strain curves of the wires drawn to various strains in the nominal strain ranges (a) from 0 to 30 %, and (b) from 0 to 3.5 %.

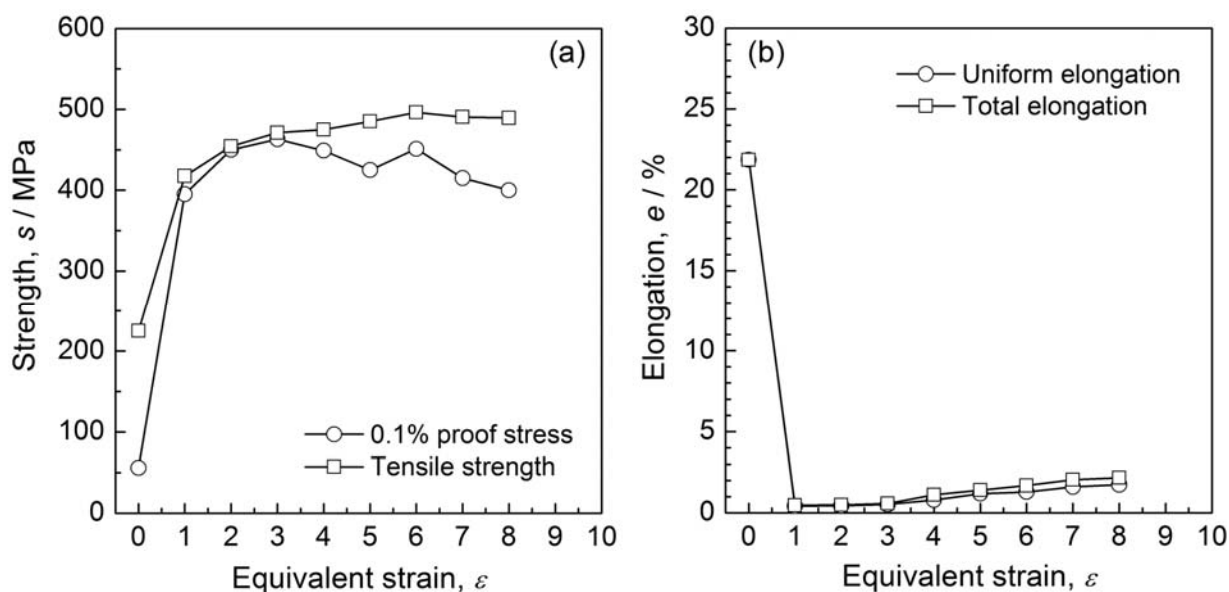


Fig. 3.5 Mechanical properties of the drawn wires as a function of equivalent strain in drawing. (a) strength and (b) elongation.

その後はわずかに増加するものの、相当ひずみ 6 以降はほぼ一定であった。 Fig. 3.2 (b) に示すとおり、均一伸びは加工初期 ($\epsilon^{WD}=2$) では 0.4 %程度と小さい値であるが、相当ひずみ 4 以上では緩やかに増加する傾向がみられた。全伸びは均一伸びと比較的よく似た変化を示しており、相当ひずみ 2 では 0.5 %と小さい値であるが、その後 ($\epsilon^{WD}\geq 4$) は緩やかに増加した。強伸線加工プロセスでは相当ひずみ4で引張強さがほぼ飽和しているにもかかわらず、0.1%耐力は低下しつつ均一伸びが上昇していく傾向を示した。

3. 3. 2 強伸線加工材の超微細粒組織

Figure 3.6 は、種々の相当ひずみが与えられた強伸線加工材の横断面 EBSD 解析から得た粒界マップである。図中の黒い線は方位差 15° 以上の HAGB で、灰色の線は方位差 $2\sim 15^\circ$ の LAGB である。なお、 2° 未満の方位差は信頼性が低いため省いてある。 d_m は平均粒径、 f_{HAGB} は HAGB の割合、 θ_m は平均方位差を示している。Figure 3.6 (f)は、線材横断面における EBSD 解析を実施した領域を模式的に示したものである。粒界マップ (a) ~ (d)の左端が線材端部（表面近傍）に、右端が横断面上の線材中央に対応している。相当ひずみ 2 では LAGB が多く見られており、これは初期粒内の転位組織に対応するものだと考えられる (Fig. 3.3 (a))。伸線ひずみが増加するにつれ (Fig. 3.3 (b,c,d))、結晶粒は微細になり、相当ひずみ 8 での平均粒径は $0.49\ \mu\text{m}$ であった。このときの HAGB の割合は 67 %であり、相当ひずみの増加とともに大角化が進んでいることがわかる。結晶粒の形状はおおよそ等軸であるが、相当ひずみ 6 および 8 では所々に $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 程度のやや粗大な粒が混在していた。

Figure.3.6(e)は、相当ひずみ 8 の試料における縦断面上の EBSD 解析結果である。結晶粒は

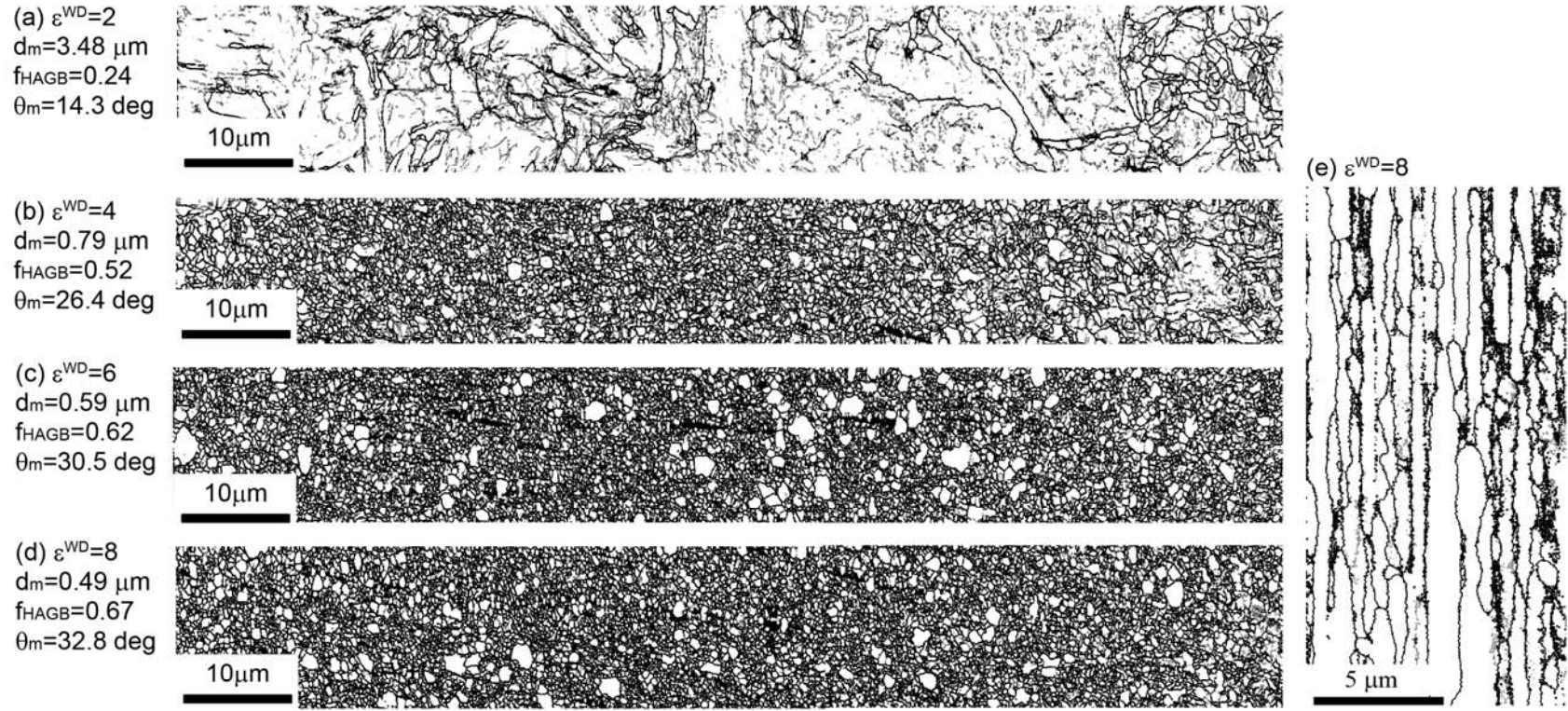


Fig.3.6 EBSP grain boundary maps of the wires drawn to various strains. (a) $\varepsilon^{WD}=2$, (b) $\varepsilon^{WD}=4$, (c) $\varepsilon^{WD}=6$, (d, e) $\varepsilon^{WD}=8$. (a, b, c and d) are the microstructures observed from the drawing direction, while (e) is the microstructure observed from longitudinal direction. (f) shows the schematic illustration of the cross section and the hatched area indicates the observed region. In boundary maps, gray lines represent the boundaries with misorientation (θ) of $2^\circ \leq \theta < 15^\circ$, while black lines represent the boundaries with $\theta \geq 15^\circ$. d_m , f_{HAGB} and θ_m are the mean grain size, the fraction of HAGBs and the mean misorientation angle, respectively.

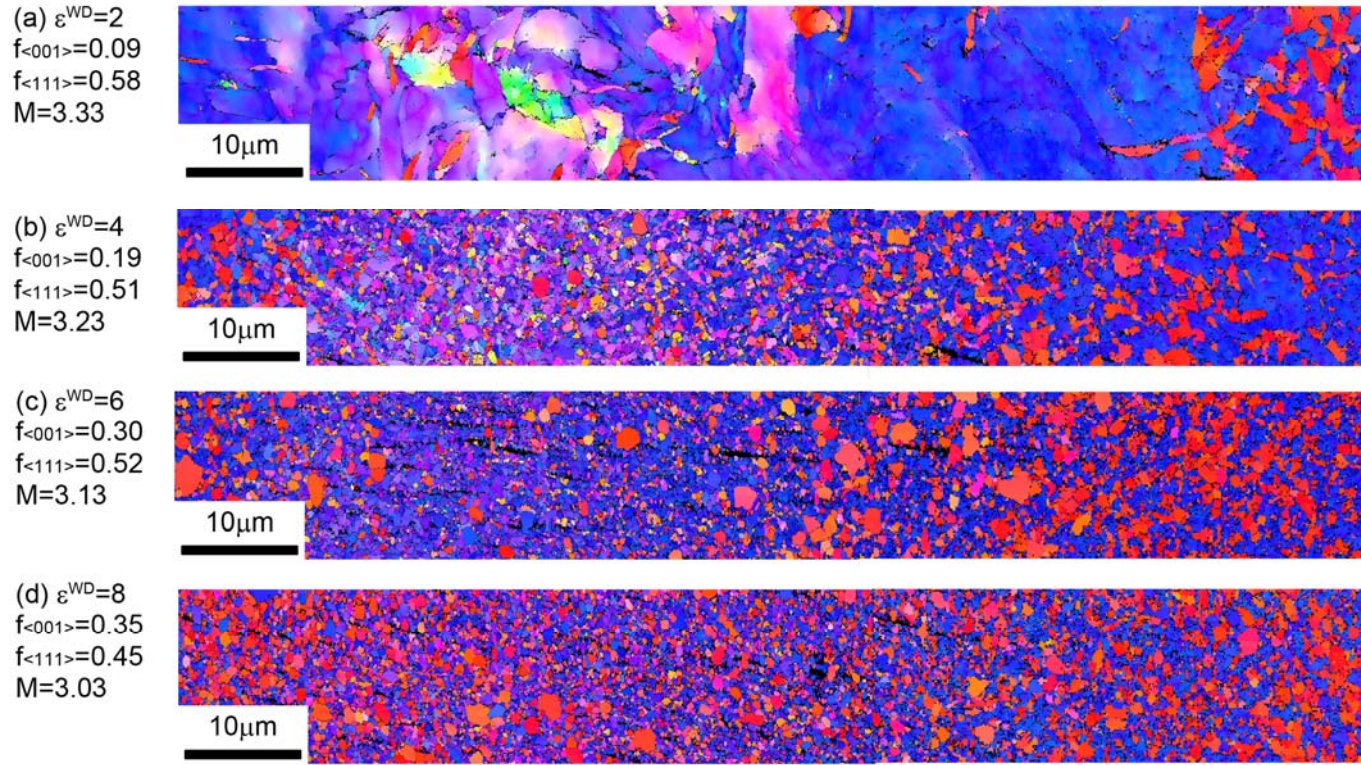
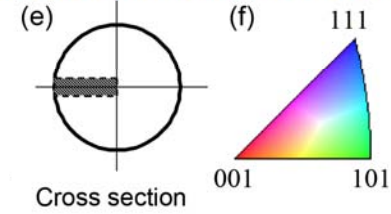


Fig.3.7 EBSD orientation maps of the wires drawn to various strains. (a) $\epsilon^{WD}=2$, (b) $\epsilon^{WD}=4$, (c) $\epsilon^{WD}=6$, (d) $\epsilon^{WD}=8$ observed from the drawing direction. Colors represent the crystallographic orientation parallel to the drawing direction. Taylor factor, M , area fraction of $\langle 001 \rangle$, $f_{\langle 001 \rangle}$ and $\langle 111 \rangle$, $f_{\langle 111 \rangle}$ are represented. (e) shows the schematic illustration of the cross section and the hatched area indicates the observed region. (f) indicates color code corresponding to the crystallographic orientation.



長さ 20 μm 程度まで伸線方向に伸びており，伸長結晶粒の近傍には長さが数 μm ～数百 nm 程度の短い結晶粒が混在していた．この結果は第 2 章で示した加工後期過程（Fig. 2.3(f): $\varepsilon^{\text{WD}}=6.9$ ）のものと同様であった．

Figure 3.7 は，種々の相当ひずみが与えられた強伸線加工材横断面の，EBSP 解析から得た伸線方向の方位を示すカラーマップである．Figure 3.7 中の $f_{\langle 001 \rangle}$ および $f_{\langle 111 \rangle}$ はそれぞれ $\langle 001 \rangle$ 方位および $\langle 111 \rangle$ 方位を持つ粒の面積率を，M はテイラー因子を示している．Figure 3.7(e) は線材横断面における EBSP 解析を実施した領域を，Fig. 3.7(f) は結晶方位を示す色に対応するカラーコードを示している．伸線加工初期過程（ $\varepsilon^{\text{WD}}=2$ ）では， $\langle 111 \rangle$ 方位を持つ粒が比較的多くみられた．また， $\langle 101 \rangle$ 方位（緑）， $\langle 102 \rangle$ 方位（黄）や $\langle 112 \rangle$ 方位（薄赤）を有する粒などが混在しており，これらは初期粒が持っていたと方位と考えられる．結晶粒径が 1 μm を下回る超微細粒が確認されるような加工後期過程（ $\varepsilon^{\text{WD}} \geq 4$ ）では，多くの結晶粒が伸線集合組織[2]である $\langle 001 \rangle$ または $\langle 111 \rangle$ 方位を示した．相当ひずみ 8 ではほぼ全面が $\langle 001 \rangle$ と $\langle 111 \rangle$ であり，この二つの方位による面積占有率は 80% に到達していた．相当ひずみ 6 および 8 で見られた 1~2 μm 程度の結晶粒径を有するやや粗大な粒は， $\langle 001 \rangle$ 方位の粒であった．

第 2 章でも示したとおり，強伸線加工プロセスにより得られる組織は結晶粒内に転位を含む加工組織である．そこで，STEM にて転位下部組織を詳細に観察した．**Figure 3.8** は，伸線方向から観察した，種々のひずみまで加工された線材中央部の STEM 像を示している．加工初期過程（ $\varepsilon^{\text{WD}}=2$ ）では粒内に典型的な転位セル構造がみられた（Fig. 3.8 (a, b))．相当ひずみ 4 では転位セルは確認できず，粒界は比較的シャープな形状となっており HAGB で

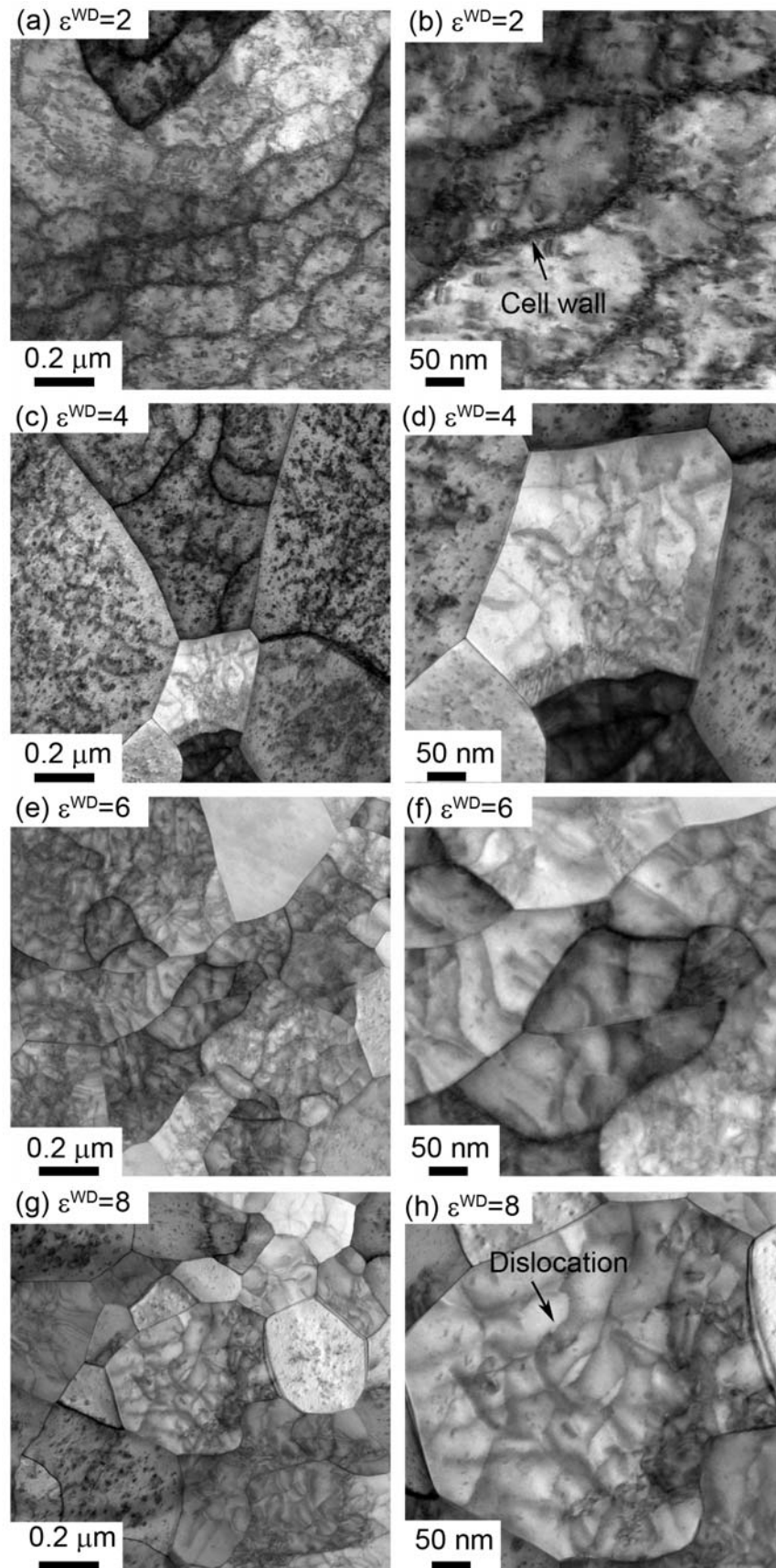


Fig.3.8 STEM microstructures of the drawn wire at $\epsilon^{\text{WD}}=2$ (a, b), $\epsilon^{\text{WD}}=4$ (c, d), $\epsilon^{\text{WD}}=6$ (e, f), and $\epsilon^{\text{WD}}=8$ (g, h). (a, c, e, g) show the microstructures observed on the cross section of wires and (b, d, f, h) show the magnified views provided to dislocation density measurement.

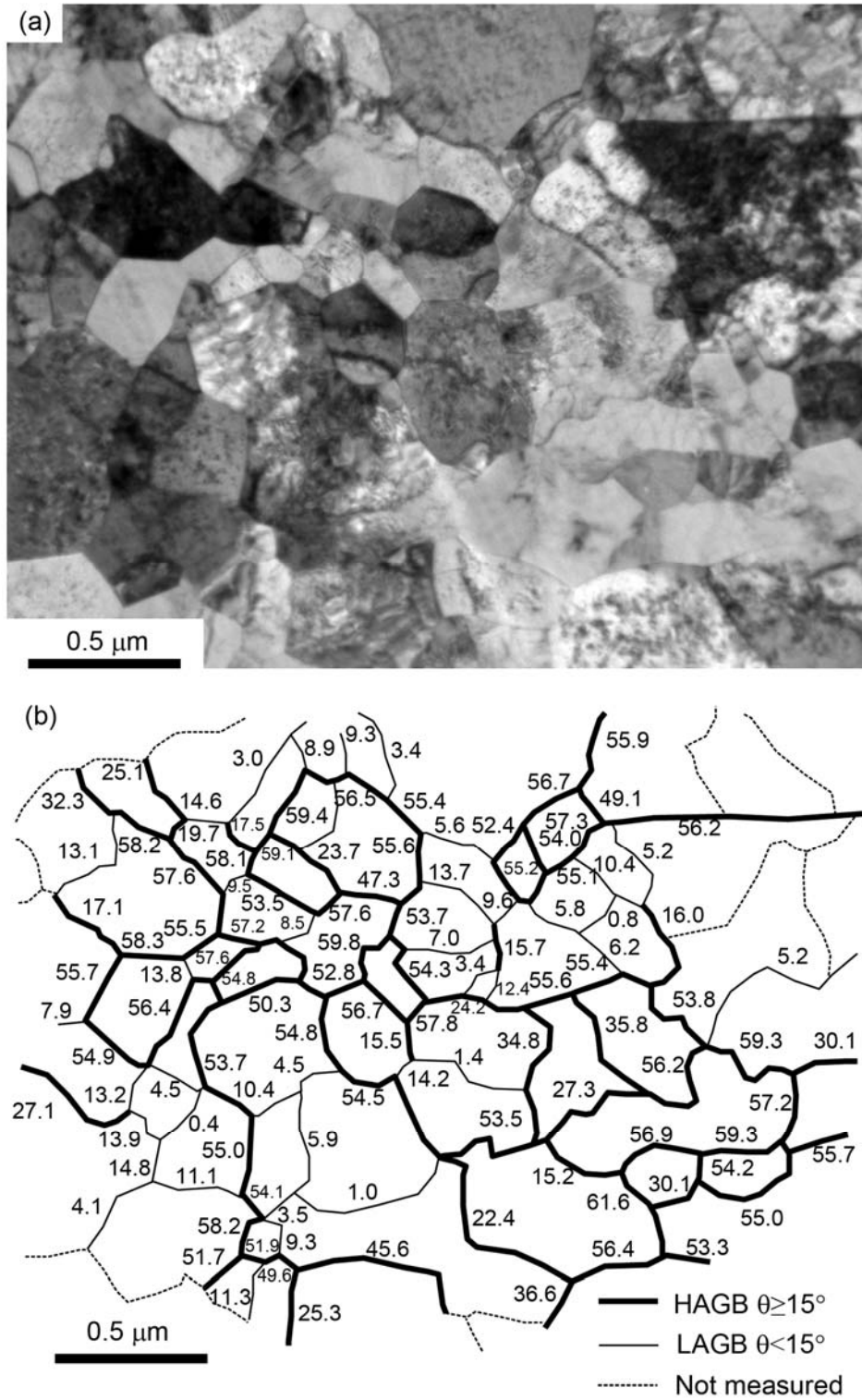


Fig. 3.9 TEM microstructure (a) and corresponding misorientation map (b) of the wire specimen at $\varepsilon^{\text{WD}}=8$ observed from drawing direction. Misorientation angles (deg.) of the boundaries measured by Kikuchi line analysis are also represented in (b). The bold line and thin line indicate the HAGB ($\theta \geq 15^\circ$) and LAGB ($\theta < 15^\circ$), respectively. The broken lines are the boundaries whose misorientation angles were not measured.

あることが推測される．また粒内には多くの転位が確認された (Fig. 3.8 (b))．加工後期過程 ($\varepsilon^{\text{WD}}=6, 8$) ではさらに結晶粒は小さくなり，粒内には 10~50 nm 程度の間隔で多くの転位が存在していた (Fig. 3.8 (c-h))．このとき，高倍率の観察 (Fig. 3.8 (f, h)) では転位がやや幅のあるようにみえていた．これはきわめて細くビームが絞られた STEM では試料に対するビーム入射角が変化しながら結像するため，また，転位の応力場がコントラストに影響したためだと考えられる[3]．よって，後述する画像解析による転位密度測定では，これは一本の転位であるものとみなした．

EBSP では方位差 2° 以下の粒界を測定することは困難である．そこで TEM にて菊池線回折図形を取得・解析することで，強伸線加工プロセスにより形成される組織の詳細を調べた．**Figure 3.9** は，相当ひずみ 8 における線材の伸線方向から観察した TEM 像と，菊池線回折図形の解析から得た方位差を示した粒界マップを示している．HAGB (方位差 15° 以上) は太線で，LAGB (方位差 15° 未満) は細線で，未計測の粒界は破線で示している．観察される粒界の多くが HAGB で占められており，結晶粒径は $0.3\ \mu\text{m}$ から $0.7\ \mu\text{m}$ 程度であった．この結果，強伸線加工プロセスにより創製される組織は明らかに HAGB に囲まれた超微細粒組織であり，かつ，粒内には多くの転位を内包するいわゆる加工組織であると結論づけることができる．

Figure 3.10 は，線材横断面における EBSP 解析から作製した粒界マップを用いて切片法により求めた，結晶粒径の相当歪み依存性を示している．**Figure 3.10** 中の破線は，トータルの相当ひずみ ε ，初期粒径 d_0 から幾何学的に予測される粒の大きさ d_{GE} を示している．相当歪みが増加するにつれ平均粒径は顕著に減少しており，相当ひずみ 8 で $0.49\ \mu\text{m}$ に到

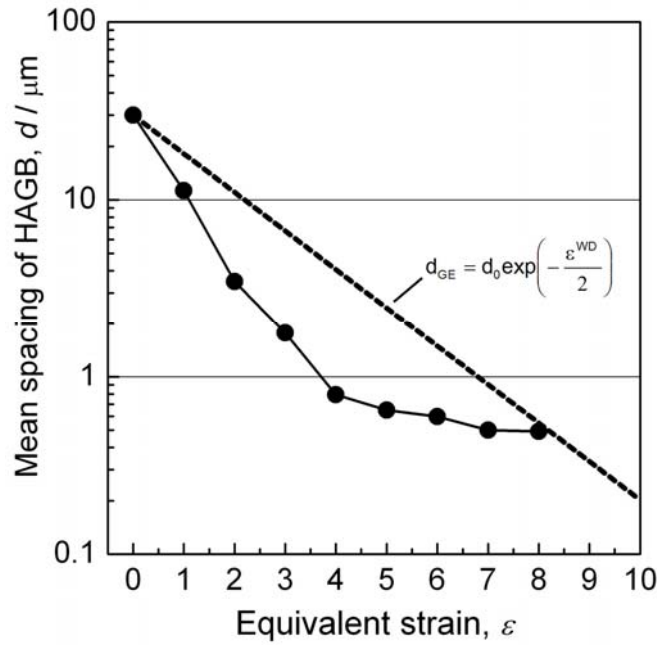


Fig. 3.10 Change in mean grain size in the deep WD specimen as a function of equivalent strain. The broken lines indicate the geometrically expected size (diameter) of the initial grains, d_{GE} , calculated from the total equivalent strain, ε^{WD} , and initial grain size (diameter), d_0 , according to the equation superimposed.

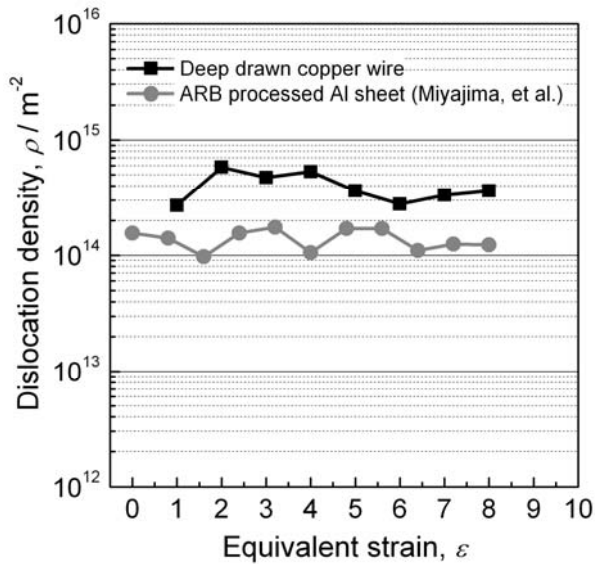


Fig. 3.11 Change in dislocation density in the deep drawn copper wires as a function of equivalent strain. The dislocation densities in the ARB processed aluminum sheets reported by Miyajima, et al. [3] are also plotted.

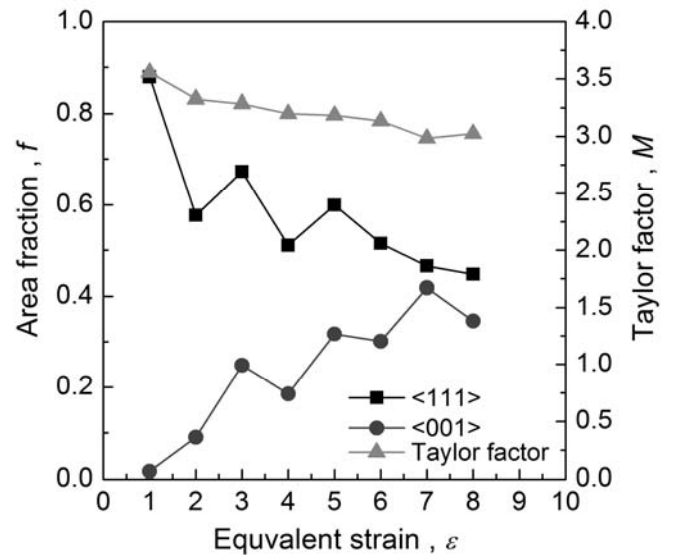


Fig. 3.12 Change in Taylor factor and area fraction of $\langle 111 \rangle$ and $\langle 001 \rangle$ in the deep WD specimen as a function of equivalent strain.

達した．強伸線加工プロセスにおける結晶粒微細化挙動については後に考察を加える．

Figure 3.11 は，STEM 画像データを用いた画像解析と FE-SEM による STEM 試料厚さ計測値から求めた，伸線加工材の転位密度を示している．また，Miyajima ら[3]により報告された ARB 加工されたアルミニウム材における転位密度も示した．相当ひずみ 1 での伸線材の転位密度は $2.7 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ 程度であり，相当ひずみ 2 では $5.8 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ まで上昇した．その後，転位密度は緩やかに低下する傾向にあり，相当ひずみ 8 では $3.6 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ 程度であった．加工が進むにつれ転位密度はわずかに低下する傾向であったが，結晶粒径 $50 \mu\text{m}$ 程度の粗大粒をもつ純銅材に 10 %引張変形を与えたときの転位密度が $10^{10-12} \text{ m}^{-2}$ オーダー[4]であることと比較すると，強伸線加工材の転位密度は 10^{14} m^{-2} オーダーで推移しており比較的高い値を示した．

Figure 3.7 に示したとおり，強伸線加工材には $\langle 001 \rangle + \langle 111 \rangle$ 集合組織が形成された．本章の目的のひとつは，強伸線加工プロセスに伴う材料組織と力学特性の関係を明らかにすることであり，変形集合組織の力学特性へ及ぼす影響を考える必要がある．後に示す考察では，テイラー因子を考慮することで，組織と力学特性の定量的な関係を述べる．テイラー因子とは，単軸降伏応力と多結晶体に起こる多重すべりが生じるのに必要な臨界せん断応力との間の方位因子で，多結晶体におけるシュミット因子の逆数に相当する[5]．**Figure 3.12** は，EBSP 解析データから求めた， $\langle 111 \rangle$ または $\langle 001 \rangle$ 方位を持つ粒の面積率と，テイラー因子 M の相当ひずみ依存性を示したものである．相当歪みが増加するにつれ $f_{\langle 111 \rangle}$ が減少する一方で， $f_{\langle 001 \rangle}$ は増加傾向にあり，これに伴ってテイラー因子も低下した．相当ひずみ $\varepsilon^{\text{WD}}=8$ におけるテイラー因子は 3.03 であった．

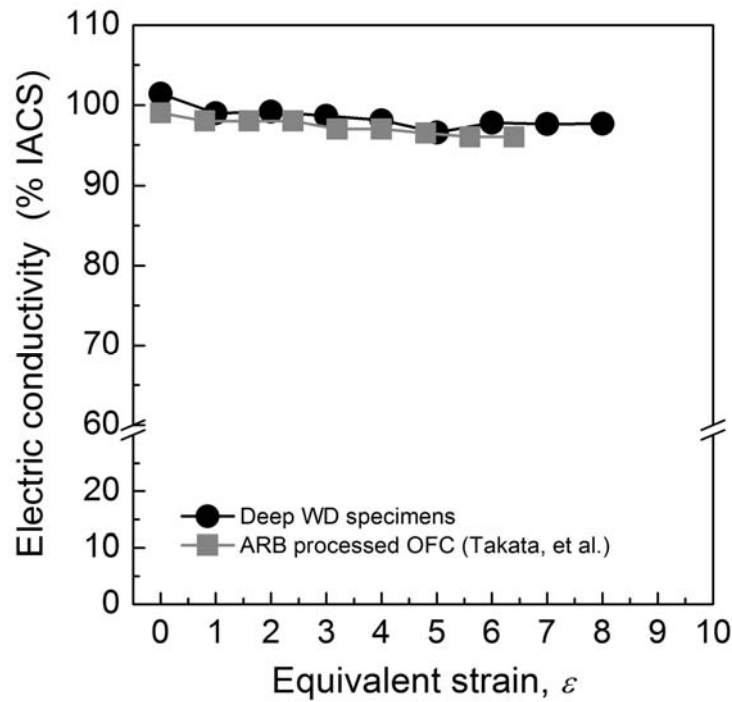


Fig. 3.13 Change in electric conductivity of the deep drawn copper wires as a function of equivalent strain. The electric conductivity of the ARB processed OFC by Takata, et al. [6] are also plotted.

Figure 3.13 は、種々のひずみを与えた強伸線加工材の導電率を、室温にて四端子法により計測した結果である。比較として、Takata ら[6]による ARB 加工された純銅（OFC）板材における導電率も示した。出発材の導電率は 101 % IACS であった。相当ひずみの増加とともに、導電率は緩やかに低下した。強伸線加工材の導電率はおおよそ ARB 加工された純銅板のそれとほぼ同じ値を示した。相当ひずみ 8 における導電率は 97.7 % IACS であった。一般に、粒界や転位などの格子欠陥は、金属中の電子伝導を妨げるため、導電率が低下すると考えられる[6]。しかし、強伸線加工プロセスでは、粒内に高密度な転位を内包した超微細粒組織が形成されるが、導電率への影響は少なかった。

3. 4. 考察

3. 4. 1 純銅細線の強伸線加工に伴う超微細粒組織形成

強伸線加工プロセスにより加工された銅線材には、転位下部組織を含む伸長した超微細粒組織が観察された。ここでは強伸線加工プロセスにおける組織形成の詳細について考察する。Figure 3.10 に示したように加工初期過程 ($\varepsilon^{\text{WD}} < 4$) では、相当ひずみの増加とともに結晶粒径は徐々に低下していき、やがて微細化は飽和していることがわかる。Figure 3.10 中の破線は初期粒径と相当ひずみの関係から算出される、初期粒の幾何学的な大きさを示している。第 2 章でも述べたとおり、強伸線加工プロセスにおける組織形成過程はこの破線と結晶粒径の相対的な位置関係から考察することができる。つまり、結晶粒径が破線より上方に位置すれば結晶粒の粗大化を、下方に位置すれば新たな結晶粒（粒界）の創出を示唆している。[7, 8].

加工初期過程 ($\varepsilon^{\text{WD}} < 4$) では相当ひずみの増加に伴い、結晶粒の微細化が進んでいる。相当歪み 4 にて、強伸線加工材の結晶粒径は $0.8 \mu\text{m}$ であった。このとき計測された結晶粒径は破線より明らかに下に位置しており、grain subdivision による新たな粒の創出が示唆される。加工後期過程 ($\varepsilon^{\text{WD}} \geq 4$) では、結晶粒径の変化が徐々に緩やかになっていた。相当ひずみ 7, 8 における結晶粒径はそれぞれ $0.5 \mu\text{m}$, $0.49 \mu\text{m}$ であり、おおよそ飽和すると考えられ、相当ひずみをさらに増加させたとしても破線と交差することが推測される。つまり、強伸線加工プロセスの加工後期過程では、ARB プロセスに見られたような、一種の結晶粒粗大化が起きていると考えられる。

なお、伸線加工による相当ひずみ 3 における線材の結晶粒径が $1.8 \mu\text{m}$ 程度であるのに対

し、ARB による相当ひずみ 3 における板材の結晶粒径は $0.4\ \mu\text{m}$ まで到達していた (Fig. 2.8 (b)). つまり、強伸線加工プロセスに伴う結晶粒微細化は、ARB 材の微細化過程に比べるとやや遅れていた。これは第 2 章でも述べたとおり、伸線加工 1 パスあたりに導入されるひずみが 0.2 程度と小さいためだと考えられる。また、第 2 章で示した結晶粒径の変化との違いは、線径によるものだと考えられる。線径が比較的大きく、1 パスで導入されるひずみが小さい場合、線材内部のせん断ひずみは不均一な分布となる。本章で示した実験では、いずれの相当ひずみが与えられた線材も線径は 0.21mm と比較的細い。そのため、強伸線加工プロセスに伴い、細線の組織は明瞭に結晶粒微細化を示したと考えられる。

いずれにせよ、最終的に形成される結晶粒は、結晶粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ 程度の超微細粒組織であり、その粒内には多くの転位が内包されていた。この点において、強伸線加工プロセスで得られる組織は SPD プロセス材料でみられる組織の特徴を有していた。

SPD プロセスにより創製された材料には、多くの転位を内包する超微細粒組織が形成される [3, 9]。Figure 3.8 に示したとおり、強伸線加工プロセスにより創製された純銅細線にも多くの転位が確認された。また、本研究における強伸線加工プロセスにおける組織形成過程ではその組織にいくつかの特徴的な点がみられた。相当ひずみ 2 の伸線材には明瞭な転位セルが形成されているが、加工後期 ($\epsilon^{\text{WD}} \geq 4$) では粒内に転位セルが確認されなかった。転位密度は加工初期に増加して、その後、緩やかな低下向にあるが、相当ひずみの大小に関わらず 10^{14}m^{-2} オーダーと比較的高い値を示した。Figure 3.10 において考察したとおり、加工後期過程では結晶粒径の変化は飽和しており何らかの回復機構が働いていると考えられるが、本章で示した組織は多数の LAGB を含んでおり、明らかに通常の再結晶組織とは

異なっていた。

fcc 金属の伸線加工材は<001>+<111>集合組織を示すことが知られており[2]，本章で示した強伸線加工された伸線材も<001>+<111>集合組織を示した。しかし相当ひずみ 6 および 8 では，<001>方位を有する 1 μm 程度のやや粗大な粒が，サブミクロンオーダーの超微細粒の中に混在していた。Baudin ら[10]は，伸線加工により 52~94%断面積減少（相当ひずみ 0.7~2.8）させた純銅線材に熱処理を与えた際の，銅の再結晶組織を調べている。このとき<111>方位を有する粒よりも<001>方位を有する粒の方が，より再結晶しやすいことを示している。しかし先にも述べたとおり，本章で示した組織は熱処理による再結晶とは明らかに異なっており，SPD あるいはそれにより作製された超微細粒組織特有のメカニズムが作用していると考えられる。強加工材料における回復機構は今後の調査課題である。

本章では，強伸線加工による相当ひずみの大きさに依存せず，線径が 0.21 mm となるよう試料調整を行い，強伸線加工に伴う純銅細線の組織形成過程の詳細を調べた。この結果，強伸線加工プロセスにより，線材には加工初期過程から grain subdivision による結晶粒微細化が進むことで超微細粒組織が形成されることを明らかにした。また強伸線加工材の超微細粒組織は，大きな方位差を有する粒界で構成されるという点では結晶粒であるが，その粒内には極めて多くの転位を内包した，本質的には加工組織であることを明らかにした。

3. 4. 2 強伸線加工材の強化機構

相当ひずみ 4 以上の強伸線加工材は，高密度に転位を内包した超微細組織であり，出発材の 2 倍以上の引張強さを示すことを明らかにした。ここでは強伸線加工プロセスにより

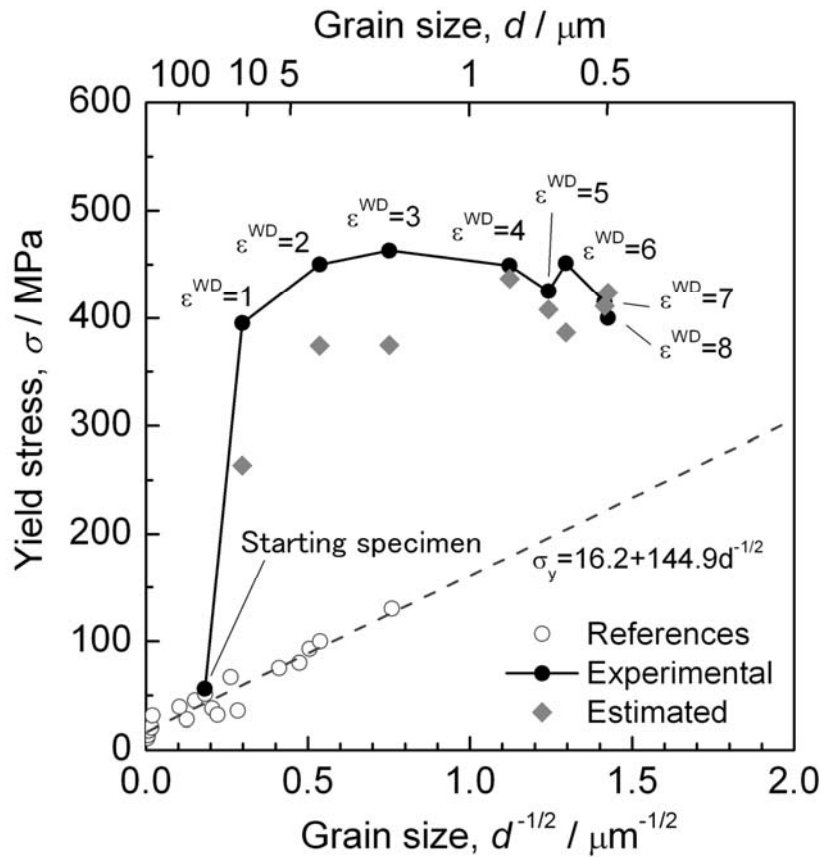


Fig. 3.14 Relationship between grain size and yield stress of the present deep drawn copper wire and coarse grained copper materials reported in references [12-14]. The rhombus symbol indicates the value estimated by adding the grain refinement hardening and dislocation hardening.

得られた組織と強度との関係を考察する。

式 (1.1) に示したとおり，Hall-Petch の関係式は，強度と結晶粒の関係を定量的に示す経験則に基づく式としてよく知られている[11]。本研究で得られた実験データ，および種々の先行研究で示された純銅粗大粒材の結晶粒径と降伏応力（0.1%耐力）のデータをプロットしたものを Fig.3.14 に示す。実験で得られた結晶粒径を黒丸として，先行研究で示されたデータ[12-14]を白抜きの丸として示した。先行研究におけるデータは，式 (1.1) から求めた近似式に対して良い一致を示している（図中破線）。しかし本研究における実験データ（黒丸）は出発材を除いて，破線とは一致していない。この理由の一つとして考えられる

要因は、強伸線加工プロセスにより形成される組織は一種の加工組織でもあり、転位強化が重畳していることが考えられる。そこで、転位強化による強度上昇分を見積る。転位密度とせん断強度 τ との関係を示すものとして、次式で示す Bailey-Hirsch の関係が知られている[11].

$$\Delta\tau = \alpha\mu b\sqrt{\rho} \quad (3.4)$$

ここで、 α は定数 (=0.33 (Cu)) [15], μ は剛性率 (=41.4GPa (Cu)), b はバーガースベクトルの大きさ (=0.256 nm (Cu)) である。よって転位強化による強度寄与分 σ_{dis} は

$$\Delta\sigma_{\text{dis}} = M\Delta\tau \quad (3.5)$$

と表すことができる。 M はテイラー因子である。また、強伸線加工材の強度は結晶粒微細化強化と転位強化の複合であると考えれば、次式が成り立つと仮定することができる[11].

$$\sigma_y = \sigma_0 + \sigma_{\text{dis}} + \sigma_{\text{GB}} \quad (3.6)$$

ここで、 σ_{GB} は粒界による強度寄与分、すなわち結晶粒微細化強化に相当する応力である。

また、結晶粒微細化強化に相当する強度増分は Hall-Petch の関係式 (1.1) の第二項から次式で表すことができる。

$$\Delta\sigma_{\text{GB}} = kd^{-1/2} \quad (3.7)$$

これらの式を用いて、強伸線加工材の結晶粒径、転位密度、テイラー因子から降伏応力の値を見積もった。降伏応力を見積もり値と結晶粒径との関係が Fig. 3.14 中の菱形のプロットである。破線と計算値のプロットの差が結晶粒微細化強化とテイラー因子を加味した転位強化に相当するものと考えてよい。この結果、相当ひずみ 4 以上において、計算値と実験値が比較的良い一致を示した。相当ひずみが 4 以上与えられた超微細組織材料では、す

で転位セルのサイズと同等以下まで結晶粒が小さくなっている．そのため，結晶粒内に導入された転位はすぐに粒界に拘束される．転位の堆積と切り合いによる効果を考慮したときの α の値は 0.33 程度とされており[15]，計算値と実験値が比較的良い一致を示したことから，強伸線加工された伸線材では，粒界による強度上昇に加えて転位強化の強度への寄与は比較的大きかったと考えられる．ところで，強伸線加工プロセスの初期過程 ($\varepsilon^{\text{WD}} \leq 3$) では計算値に比べて実験値の方が大きい．ここでは，Bailey-Hirsch の関係式(3.4)における係数 α の値がさらに大きいことが考えられる．例えば，Starker ら[16]の報告では，転位強化に転位セル形成による強化機構を考慮することで $\alpha=0.57$ と見積もられている．本研究では，相当ひずみ 2 程度までの伸線加工された線材の粒内に，転位セルが明瞭に観察された．よって，加工初期では $\alpha=0.57$ 程度とすれば，転位強化寄与分が大きく見積もられるため，計算値は実験値に近づくであろう．以上の結果から，強伸線加工プロセスにより創製された純銅細線の強化機構は，結晶粒微細化強化と転位強化で説明できることを明らかにした．

3. 5. 結言

強伸線加工プロセスにより形成される純銅の超微細粒組織の詳細，すなわち結晶粒径および転位下部組織と集合組織形成などを調査し，これらの材料組織パラメータと力学特性との関係を考察した．本章で得られた主な知見は下記のとおりである．

1. 強伸線加工プロセスにより創製された純銅細線は，粒内に転位下部組織をもつ超微細粒組織からなることを明らかにした．伸線加工における超微細粒組織形成機構は，

grain subdivision によるものと考えられる．伸線加工初期過程 ($\epsilon^{\text{WD}}=2$) では，粒内に典型的な転位セルが観察されたが，後期過程 ($\epsilon^{\text{WD}}\geq 4$) では転位セルは消滅し，転位を多く内包する超微細粒組織が形成された．また，伸線加工により $\langle 001 \rangle + \langle 111 \rangle$ 集合組織が形成され，テイラー因子がやや低下する傾向にあった．相当ひずみ 8 まで強伸線加工された伸線材は，平均粒径 $0.49 \mu\text{m}$ で $3.6 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ の転位密度を示した．このときの導電率は 97.7 % IACS であり，出発材(101 % IACS)に比べて導電率の低下はごくわずかであった．

2．強伸線加工された線材は，出発材に対して 2 倍程度の高い引張強さを示したが，延性は大きく低下した．相当ひずみ 8 まで伸線加工された伸線材は，引張強さ 490 MPa，全伸びは 2.2 %を示した．伸線加工後期過程では伸線材の 0.1%耐力は徐々に低下していき，均一伸びはわずかに増加する傾向を示した．

3．強伸線加工プロセスで形成される純銅細線の結晶粒径，転位密度およびテイラー因子を考慮し，強伸線加工材の降伏強度の推定を行ったところ，実験値と良い一致を示した．この結果，強伸線加工により創製した線材の力学特性は，結晶粒微細化強化と転位強化の加算により説明できることを明らかにした．

参考文献

[1] K. Hanazaki, N. Shigeiri, N. Tsuji, Mater. Sci. and Eng. A, 527 (2010), 5699.

- [2] E. A. Calnan, C. J. B. Clews, *Phil. Mag.* Vol. 41, No. 322 (1950), 1085.
- [3] Y. Miyajima, M. Mitsuhashi, S. Hata, H. Nakashima, N. Tsuji, *Mater. Sci. and Eng. A*, 528 (2010), 776.
- [4] M. R. Staker, D. L. Holt, *Acta Metall.*, 20 (1971), 569.
- [5] 古林 英一, 「再結晶と材料組織」, 内田老鶴圃 (2000), 103.
- [6] N. Takata, S. Lee, N. Tsuji, *Mater. Lett.*, 63 (2009), 1757.
- [7] N. Tsuji, N. Kamikawa, B. Li: *Materials Science Forum*, Vols.539-543, (2007), 2837.
- [8] N. Takata, K. Yamada, K. Ikeda, F. Yoshida, H. Nakashima, N. Tsuji: *Mater. Trans.* Vol. 48, No. 8 (2007), 2043.
- [9] X.Huang, N.Tsuji, N.Hansen, Y.Minamino: *Mater. Sci. and Eng.*, A340 (2003), 265.
- [10] T. Baudin , A. L. Etter, R. Penelle, *Mater. Charact.*, 58 (2007), 947.
- [11] N. Kamikawa, X. Huang, N. Tsuji, N. Hansen, *Acta mater.*, 57 (2009) 4198.
- [12] R. W. Armstrong: *Trans. Indian Inst. Met.* Vol.50, No.6 (1997), 521.
- [13] V. Y. Gertsman, M. Hoffmann, H. Gleiter, R. Birringer, *Acta Metall. Mater.*, Vol. 42, No. 10 (1994), 3539.
- [14] T. Yamane, K. Hirao, Y. Masukata, Y. Minamino, *JCBA* Vo. 27 (1987),159, in Japanese.
- [15] F. F. Lavrentev, *Mater. Sci. and Eng.*, 46, (1980), 191.
- [16] M. R. Staker, D. L. Holt, *Acta Metall*, Vol. 20, (1972), 569.

A p p e n d i x 引張試験における標点間距離が伸び計測値に及ぼす影響

伸線材の引張試験では、Fig. 3.4 に示すように応力ひずみ曲線に局所伸びがほとんど現れない。これは本論でも述べたとおり、標点間距離(55 mm)と線材の直径 (0.21 mm) の相対的な関係により局所伸びが明瞭に確認されないものと考えられる。そこで、標点間距離が伸び計測値に及ぼす影響を、種々の標点間距離を設けた強伸線加工材の引張試験を行うことで検証した。

使用した試料は、相当ひずみ 7.2 まで伸線加工を行った線径 0.21 mm のタフピッチ銅 (TPC) である。引張試験には SHIMAZU AG-I 100 kN を使用し、クロスヘッドスピードは 0.5 mm/min 一定とした。一般的に線材は日本工業規格 (JIS) で規定されたダンベル型試験片のようなくびれ部を持たない。そのため、引張試験において標点間で試料を確実に破断させるためには、Fig. 3.3 に示したような巻き付け式線材つかみ具を用いる。しかし、こうしたつかみ具は、線材を巻き付ける部分が比較的大きいため、標点間距離を小さく取ることができないという問題がある。そこで、作製した線材の標点間を酸に浸すことで断面積をごくわずかに減少させ、確実に標点間で破断するようにした。

具体的な手順を次に述べる。まず、線材試験片に対して、標点間距離に応じた間隔を空けて、その両端側にマーカーペンでインクを塗布する (Fig. A1 (b))。その後、線材を 25 % 硝酸溶液に 20 s 浸す。こうすることでマーカーが塗布されていない領域は、線径が 0.21 mm から 0.20 mm へとわずかに減少する (Fig. A1 (c))。これにより、引張試験において確実に標点間で破断させることができる。標点は、マーカーが塗布された領域と、塗布されてい

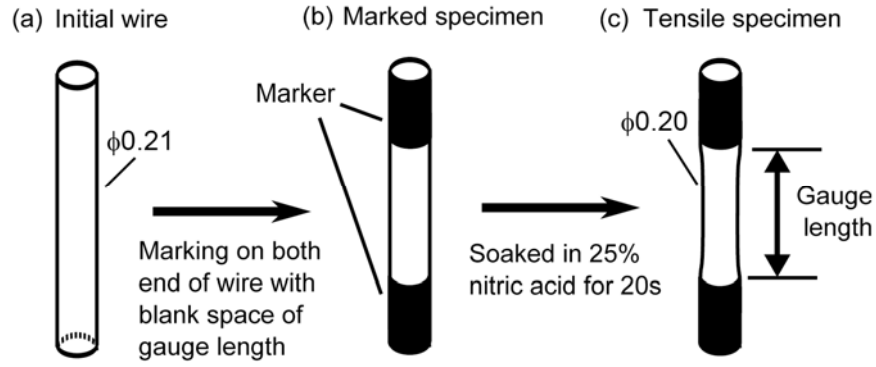


Fig. A1. Schematic illustration showing the tensile specimen preparation. (a) initial wire, (b) specimen marked on both end with blank space of the gauge length, and (c) tensile specimen produced by soaking in 25% nitric acid for 20s.

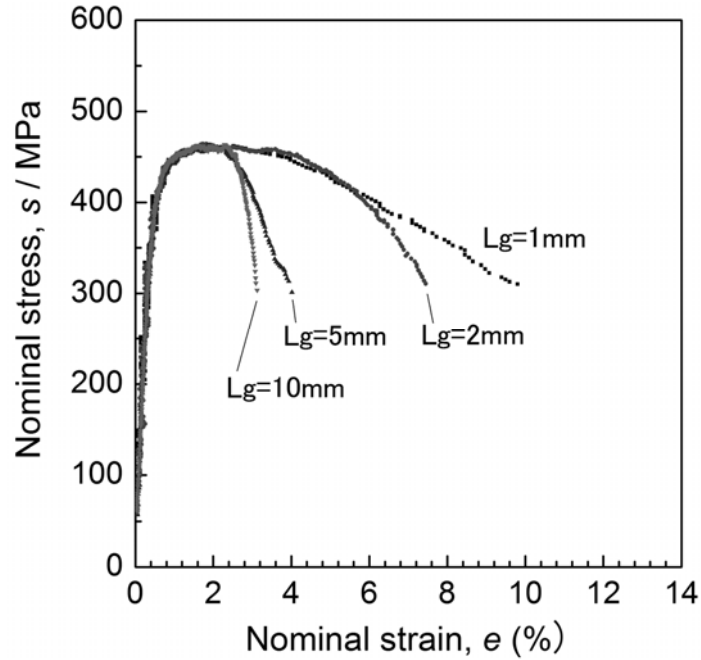


Fig. A2 Nominal stress-strain curves of the wire specimens having various gauge lengths, Lg. All wire specimens were the tough pitch copper drawn to equivalent strain of 7.2.

Table A1. Result of tensile test for the wire specimens having various gauge lengths.

Gauge length, Lg / mm	0.1 % proof stress, $\sigma_{0.1}$ / MPa	Ultimate tensile strength, σ_{UTS} / MPa	Uniform elongation, e_u (%)	Total elongation, e_T (%)
1	414	462	1.35	9.8
2	413	464	1.61	7.4
5	417	463	1.66	4.0
10	415	463	1.61	3.1

ない領域の境界とした。CCD ビデオカメラにより標点の軌跡を撮影し、撮影された画像を解析することで公称ひずみを求めた。標点間距離を 1, 2, 5, 10 mm と変えることで、標点間距離が伸びの計測値に及ぼす影響を調べた。

Figure A2 は、種々の標点間距離 L_g を有する純銅伸線材の公称応力－公称ひずみ曲線を示している。応力ひずみ曲線から得た、0.1%耐力、引張強度、均一伸び、全伸びをまとめたものが **Table A1** である。いずれの標点間距離においても、応力ひずみ曲線の弾性域における傾き（弾性率）、0.1%耐力、最大強度、均一伸びはほぼ同一であった。一方、局所伸びには、標点間距離の影響が明確に認められた。標点間距離が長いほど、局所伸びが小さくなる傾向にあることがわかる。

以上の検証実験より、本論で示した線材の全伸びが非常に小さい理由は、線径が 0.21 mm であることに対し、標点間距離が 55 mm と長いことにより、局所くびれの長さが相対的に非常に短くなって検出困難となったためだと結論づけることができる。

第4章 超微細粒組織材料の特異的な力学特性

ー 一方向巨大ひずみ加工材が示す巨大バウシンガー効果 ー

4. 1. 緒言

前章では、強伸線加工による超微細組織形成と力学特性の詳細を明らかにした。本研究における目的の一つに、超微細粒材料でみられる特異的な力学特性を明らかにし、これにより純銅細線の強度延性バランスを改善する方法を提案することがある。巨大ひずみ加工 (SPD) により創製された超微細粒材料は高強度であるとともに、いくつかの特異な力学特性を発現させることが知られている。例えば、ARB 加工により作製された超微細粒純アルミニウムにおいては、焼鈍を加えることで降伏応力が向上し、その後、圧延加工を施すことで降伏応力が低下する 'hardening by annealing and softening by deformation' という現象が発現することが知られている[1]。本章で示すように、著者は SPD プロセスにより創製された超微細粒純銅が、粗大粒材料に比べて非常に大きなバウシンガー効果が発現することを見出した。バウシンガー効果とは、材料にある方向へ予ひずみとして塑性変形を与えた後反転方向へ変形すると、予ひずみを与えた際の変形応力より反転変形における降伏応力の方が低下する現象である[2-5]。Haouaoui ら[6]は、純銅を用いて ECAP 加工が流動応力の非対称性とバウシンガー効果に及ぼす影響について報告している。しかしながら、SPD プロセスにより作製された超微細粒材料におけるバウシンガー効果の基礎的な詳細については十分に明らかにされてはいない。本章では、一方向 ECAP 法により作製した超微細粒材料のバウシンガー試験を行い、超微細粒組織がバウシンガー効果による降伏応力の低下に及ぼす影響について調べることを目的とした。

4. 2. 実験方法

本章の実験では、99.99 mass %の純度をもつ無酸素銅（OFC）を十分に焼鈍することで粗大粒材料を作製し、これを出発材とした。出発材の平均結晶粒径は 65 μm である。作製された出発材に ECAP 法による SPD 加工を施すことにより、超微細粒材料を作製した。ECAP 法とは、単純せん断変形を繰り返し加えることで材料に大きな塑性ひずみを導入する方法である[7]。ECAP に使用したダイスの模式図を Fig. 4.1 に示す。ダイスには、内角 $\phi=90^\circ$ 、外側の角度 $\psi=20^\circ$ の屈曲した角部が 1 カ所あり、直径 10mm の貫通孔が設けられている (Fig. 4.1(a))。このダイスを用いてルート A にて 8 パスの加工を行った。ルート A とは、パス間で試料を回転しない加工経路である (Fig. 4.1(b)) [7-9]。これにより一方向単純せん断変形による巨大ひずみが材料に施されることとなる。このとき材料に導入される相当ひずみ $\varepsilon^{\text{ECAP}}$ は次式で示される[9, 10]。

$$\varepsilon^{\text{ECAP}} = \frac{n}{\sqrt{3}} \left(2 \cot \left(\frac{\phi}{2} + \frac{\psi}{2} \right) + \psi \operatorname{cosec} \left(\frac{\phi}{2} + \frac{\psi}{2} \right) \right) \quad (4.1)$$

ここで、 n はパス回数を、 ϕ と ψ は Fig. 4.1 (b) に示すダイス屈曲部の角度を示す。この式によれば、本研究で用いた $\phi=90^\circ$ 、 $\psi=20^\circ$ のダイスにおける 8 パス後の相当ひずみ $\varepsilon^{\text{ECAP}}$ は 8.4 となる。なお、試料内座標系は Fig. 4.1 (c) のように定めた。

出発材（粗大粒材）と ECAP ルート A により 8 パス加工された材料（以下、ECAP8 パス材）の材料組織観察を、EBSP による方位マッピングにより行った。ECAP8 パス材においては、STEM による組織観察も実施した。分析および観察は、Fig. 4.1 (c) に示す TD 方向から行った。EBSP 分析試料面には機械研磨した後に電解研磨を施した。また、STEM 観察のための薄片試料は FIB により作製した。電解研磨に使用した溶液や、観察および分析の

諸条件は第2章で示したものと同様である。

EBSP 解析データから得た方位差 15° 以上の粒界を HAGB とし, HAGB で囲まれた領域を結晶粒とした. 切片法により ND 方向における HAGB の間隔を求め, これを結晶粒径とした.

Instron 型引張試験機 (Instron 5582) を用いて, 室温にて出発材と ECAP8 パス材の引張試験およびバウシinger試験を行った. ECAP8 パス材においては, ECAP 押し出し方向

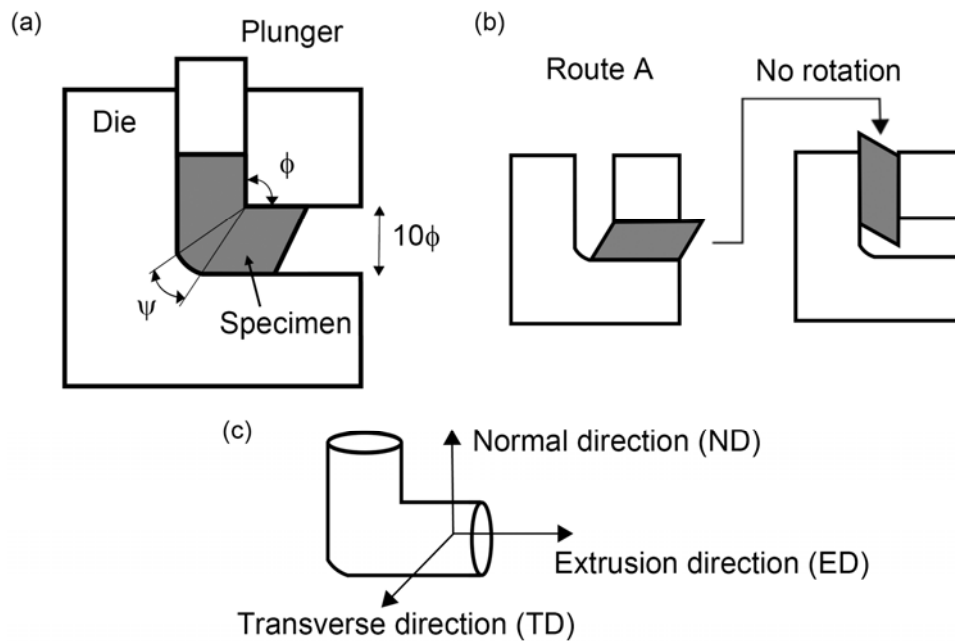


Fig.4.1 Schematic illustrations of (a) the ECAP facility, (b) pressing route A and (c) co-ordinate of the specimen.

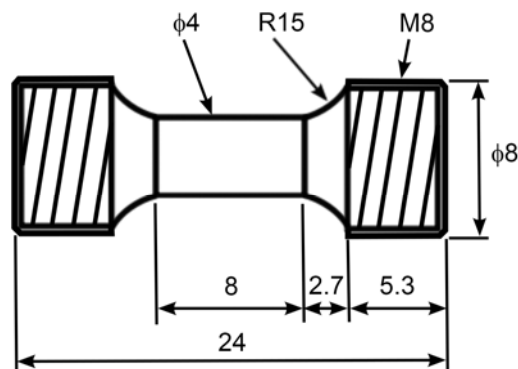


Fig.4.2 Schematic illustration of the specimen for tensile and Bauschinger tests.

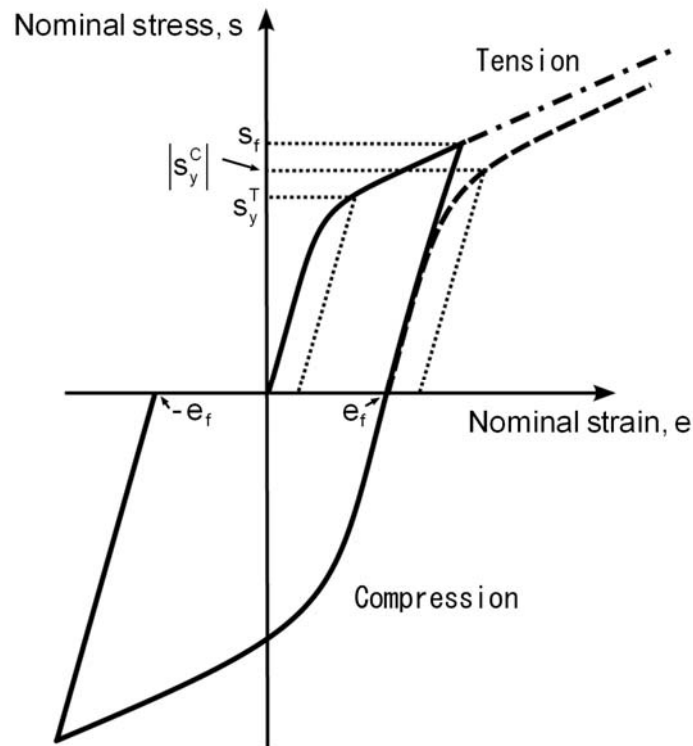


Fig.4.3 Schematic illustration of a stress-strain curve obtained in the Bauschinger test.

(ED) と引張方向が平行となるように丸棒ダンベル型試験片を切り出した。 **Figure 4.2** に試験片形状を示しており，平行部は $\phi 4$ mm，長さ 8 mm で，両端に M8 ねじ切りが施されている．引張試験とバウシンガー試験における初期ひずみ速度は $2.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ とし，伸びの計測にはビデオ式伸び計を使用した．

丸棒ダンベル型試験に対して ECAP 押出方向に e_f の引張ひずみを与え，続けて反対方向に $-e_f$ まで圧縮ひずみを与えることでバウシンガー試験を行った．バウシンガー試験から得られる応力ひずみ曲線を模式的に示したものが **Fig. 4.3** である．破線は圧縮変形における応力の絶対値をとったものであり，一点鎖線は単純引張変形における応力ひずみ曲線を示している．仮にバウシンガー効果がまったく発現しなければ，引張変形における最終負荷応力 s_f と予ひずみ後の降伏応力 $|s_y^c|$ は一致する．一方，バウシンガー効果が発現すれば， $|s_y^c|$ は s_f より小さくなる．

4. 3. 実験結果

出発材と ECAP8 パス材の単純引張試験により得られた公称応力－公称ひずみ曲線を Fig. 4.4 に示す. 出発材と ECAP8 パス材の 0.1% 耐力 (降伏応力) はそれぞれ 29.7 MPa, 360 MPa であった. また, 出発材の引張強さが 228 MPa であったのに対し, ECAP8 パス材は 422 MPa の引張強さを示しており, 出発材の 1.85 倍の強度であった. 出発材の均一伸びと全伸びはそれぞれ 35.7 % と 105 % であり, 一方, ECAP8 パス材の均一伸びと全伸びは 1.7% と 53 % であった. SPD 材料によくみられるように, ECAP8 パス材は高い強度を示すものの, 均一伸びは大きく低下していた.

Figure 4.5 は, EBSD 解析により得られた出発材と ECAP8 パス材の粒界マップである. ECAP8 パス材については STEM 像 (Fig.4.5 (c)) も示している. 粒界マップ中の線は, 黒い線が HAGB (方位差 15° 以上) を, 灰色の線が LAGB (方位差 $2\sim 15^{\circ}$) を示している. な

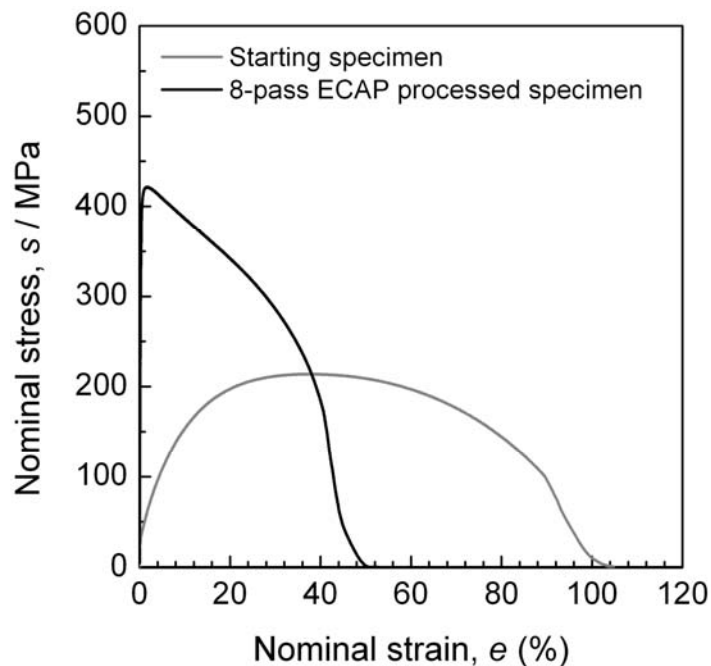


Fig.4.4 Nominal stress-strain curves of the annealed (starting) specimen and the 8-pass ECAP processed specimen of copper measured by monotonic tensile test.

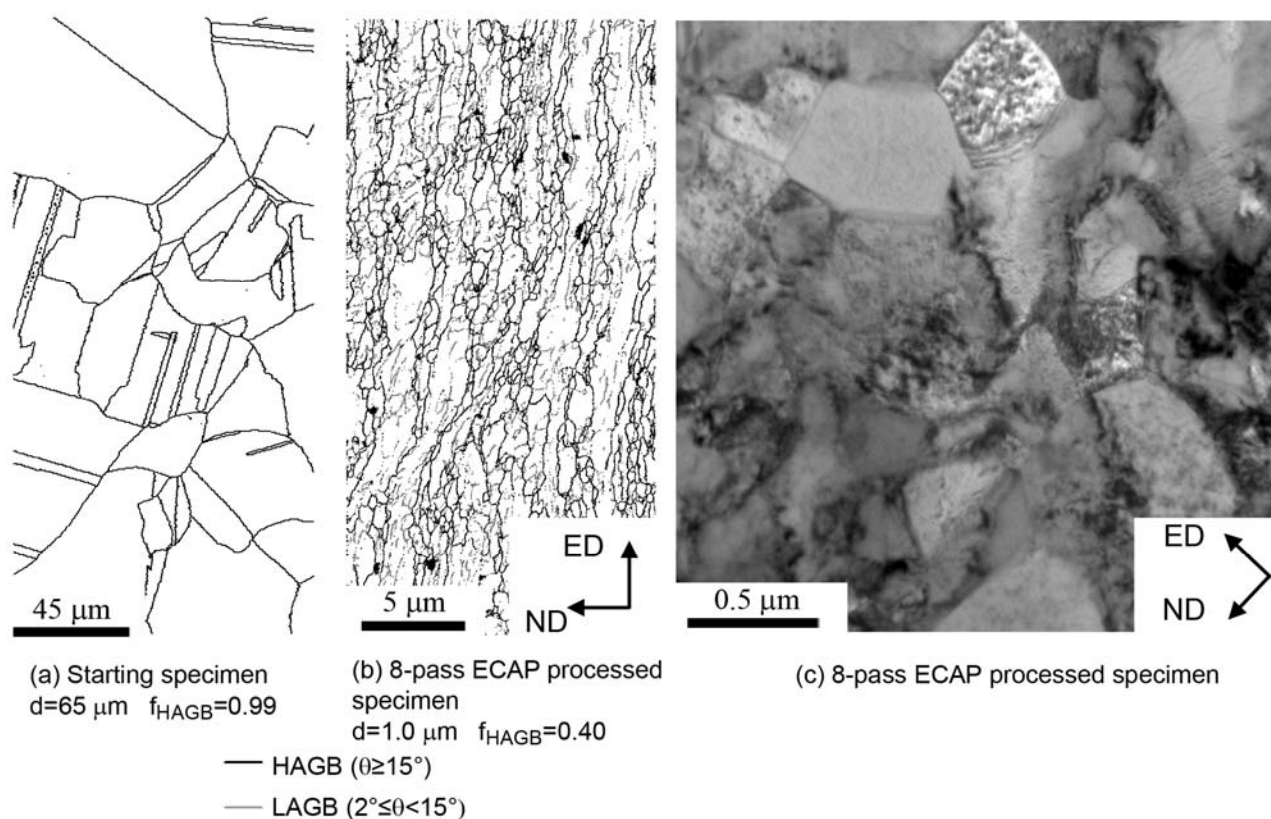


Fig.4.5 EBSD boundary maps of (a) the starting specimen and (b) the 8-pass ECAP processed specimen. (c) STEM micrograph of the 8-pass ECAP processed specimen. In the boundary maps, gray lines represent low-angle boundaries with misorientation (θ) of $2^\circ \leq \theta < 15^\circ$, while black lines represent high-angle boundaries with $\theta \geq 15^\circ$. d and f_{HAGB} represent the mean grain size and the fraction of high angle grain boundaries (HAGB) in the microstructures, respectively. All the microstructures were observed from TD of the specimens.

お方位差 2° 未満の粒界は信頼性が低いため解析から省いている。また、図中には平均結晶粒径 d 、および HAGB の割合 f_{HAGB} を示した。出発材の粒界マップはほとんどが HAGB で占められた再結晶組織であり、平均粒径は $65\ \mu\text{m}$ であった。ECAP8 パス材には ED 方向に伸長したやや粗大な粒がみられ、そうした粒の周囲には粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の微細な結晶粒がみられた。ND 方向の平均粒径はおよそ $1\ \mu\text{m}$ で、HAGB の割合は 40% であった。STEM 像は粗大粒の周囲に見られる $1\ \mu\text{m}$ 以下の微細な粒を観察したものである。微細な粒の内部には多くの転位がみられ、やや不明瞭な粒界も観察された。ECAP8 パス材は、SPD 材料において典型的にみられるような、転位を内包する微細粒からなる加工組織を示した[8]。

Figure 4.6 は、単純引張試験とバウシinger試験から得られた出発材と ECAP8 パス材の公称応力-公称ひずみ曲線である。図中の破線は圧縮変形における応力の絶対値をプロットしたものである。出発材には引張方向への予ひずみ e_f を 0.5~7.5 % 与え、その後に除荷し、圧縮ひずみを $-e_f$ まで与えた。ECAP8 パス材に対しては 0.5 %, 1 % の予ひずみを与え、出発材と同様に、除荷したのち圧縮ひずみを与えた。なお、ECAP8 パス材については、Fig.4.4 に示したとおり、均一伸びが 1.7 % と小さいため 1 % を超える予ひずみを与えることが困難であった。Figure. 4.6 に示すとおり、出発材と ECAP8 パス材のいずれも圧縮変形における降伏応力は、引張予ひずみ時の最終応力 s_f より常に小さかった (Fig.4.6 (a, b))。つまりバウシinger効果が発現したことを示している。特に ECAP8 パス材は出発材に比べて著しく応力が低下した (Fig. 4.6 (b))。また、ECAP8 パス材における圧縮変形の応力ひずみ曲線の傾きが、予ひずみにおける曲線の傾きと比較して非常に緩やかであることがわかる。

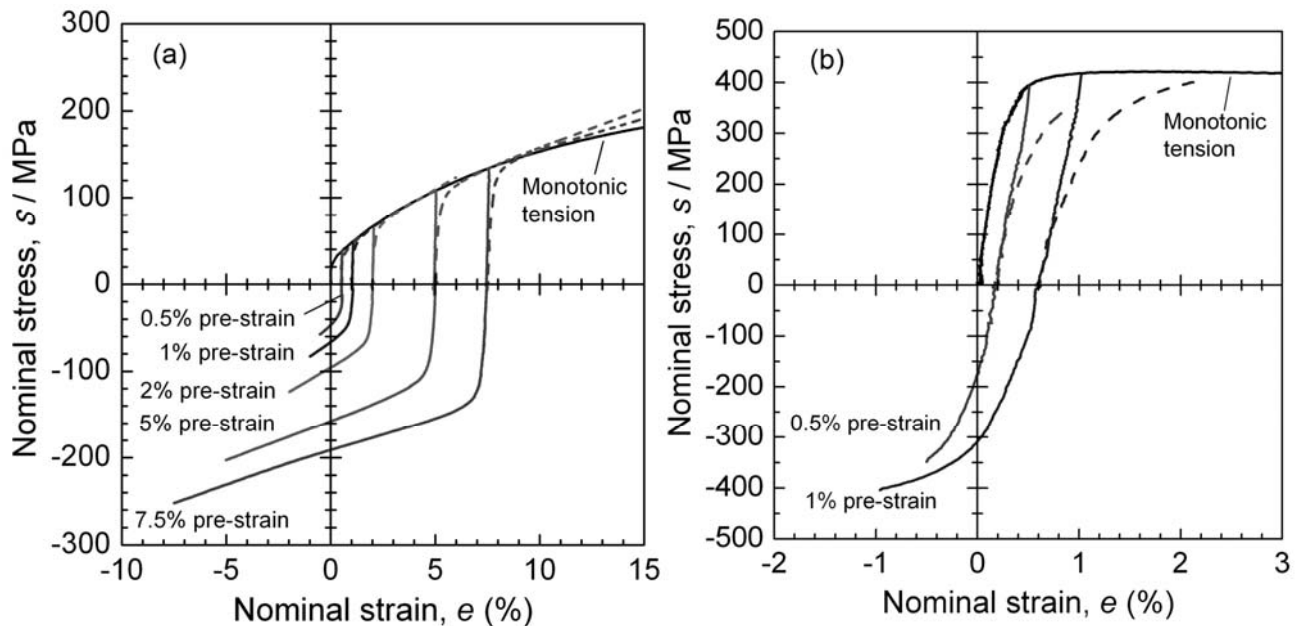


Fig.4.6 Nominal stress-strain curves obtained from the monotonic tensile test and Bauschinger test for (a) the starting specimen and (b) the 8-pass ECAP processed specimen.

予ひずみ後の降伏応力低下量をバウシinger 応力といい，これを用いてバウシinger 効果の大きさを評価する．引張予ひずみにおける最終負荷応力 s_f と圧縮変形における降伏応力 $|s_y^c|$ からバウシinger 応力 s^{BS} は次式のように示すことができる[5]．

$$s^{BS} = s_f - |s_y^c| \quad (4.2)$$

Figure 4.7 は出発材と ECAP8 パス材におけるバウシinger 応力の予ひずみ依存性を示したものである．図中には Kishi ら[5]による平均粒径 50 μm の粗大粒銅材料のバウシinger 試験データをあわせてプロットした．出発材と ECAP8 パス材のいずれも予ひずみが大きくなるにつれバウシinger 応力が増加していることがわかる．本章で示した出発材のバウシinger 応力は，Kishi らによるデータとおおよそ一致している．ECAP8 パス材においては，

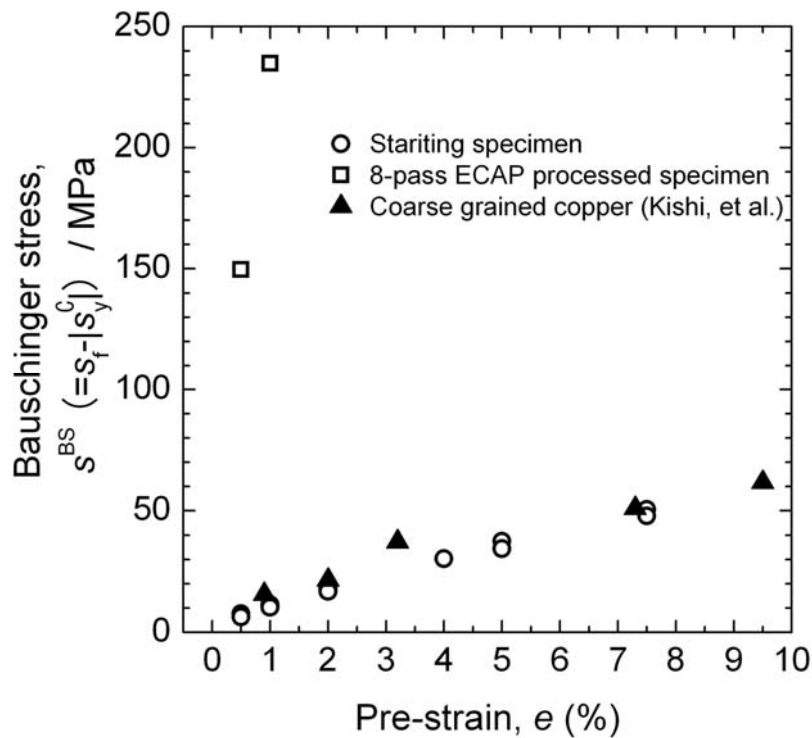


Fig.4.7 Bauschinger stress of the starting specimens and the 8-pass ECAP processed specimens as a function of pre-strain in tension. The Bauschinger stresses of a coarse grained copper having grain size of 50 μm reported by Kishi, et al. [5] are also plotted.

わずかな予ひずみの増加にも関わらずバウシinger応力は非常に大きい値を示した。 1%の予ひずみを与えたときの ECAP8 パス材のバウシinger応力は 235 MPa であるのに対し、出発材では 10 MPa であった。 このように ECAP8 パス材は出発材と比べて極めて大きいバウシinger効果を示した。

4. 4. 考察

4. 4. 1 反転変形における降伏応力

ECAP8 パス材は、非常に大きなバウシinger応力を示した。 ここで、バウシinger試験で得られた圧縮変形における公称応力-公称ひずみ曲線に着目すると、変形初期過程では応力ひずみ曲線の傾きが非常に緩やかであることがわかる (Fig. 4.6 (b))。本章では、出発材と ECAP8 パス材のいずれに対しても、銅のヤング率を 130 GPa とし降伏応力を求めている。つまり ECAP8 パス材では材料のヤング率が低下しており、ヤング率を 130 GPa としたときに得られる降伏応力は、実態より過小評価されている可能性がある (言い換えればバウシinger効果を過大評価している可能性がある)。そこで、最初に圧縮変形初期過程の詳細について考察する。

Figure 4.8 は、出発材と ECAP8 パス材の予ひずみ 1 %におけるバウシinger試験により得られた公称応力-公称ひずみ曲線を示している。図中の破線は銅のヤング率 (130 GPa) の傾きを示す直線である。出発材と ECAP8 パス材のいずれにおいても、引張予ひずみを与えた時の応力ひずみ曲線の初期過程では、その傾きは銅のヤング率と良い一致を示している。このことから、ECAP プロセスが銅試験片のヤング率を変えたとは考えにくい。しか

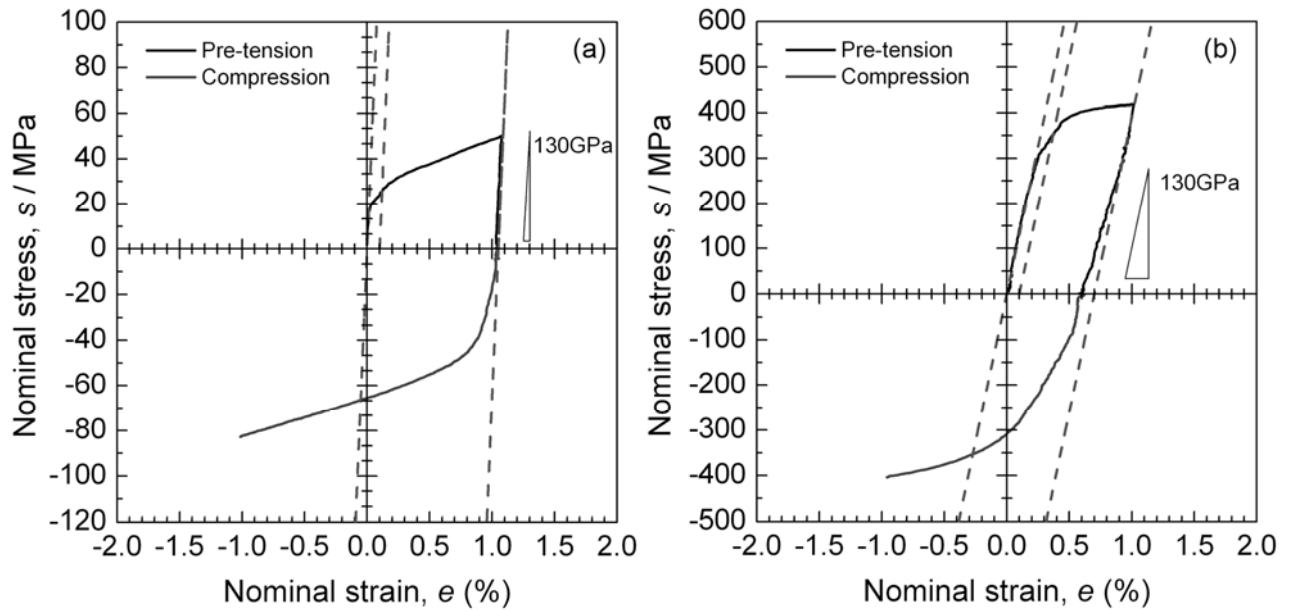


Fig.4.8 Nominal stress-strain curves of (a) the starting specimen and (b) the 8-pass ECAP processed specimen obtained from the Bauschinger test with $|e_p|=1.0\%$. The broken lines indicate the gradient of Young's modulus of copper (130GPa).

し、ECAP8 パス材では、予ひずみ後の圧縮変形における応力ひずみ曲線は傾きが緩やかであった (Fig.4.8(b)). わずか 1% 程度の予ひずみが銅試験へのヤング率を変化させることは極めて考えにくい. 予ひずみ後の除荷初期過程の傾きはおおよそ破線 (ヤング率) と一致しており, 除荷過程が進むにつれて破線と徐々にずれていることがわかる. 粗大粒材料におけるバウシinger試験では, 予ひずみ後の除荷過程における弾性域からのずれが存在することが知られており, これをバウシingerひずみとして扱うことがある. つまり, バウシinger効果により, 必ずしも除荷過程における応力ひずみ曲線の傾きがヤング率と一致するとは限らないことが示されている[4, 5]. よって ECAP8 パス材のヤング率そのものが低下しているわけではなく, 予ひずみ後の除荷・圧縮変形における超微細粒材料の特性であると考えることができる. つまり, ECAP ルート A・8 パスにより創製された超微細粒材料は, 反転変形 (引張予ひずみ後の圧縮ひずみ) 時に容易に塑性変形が起きているといえる.

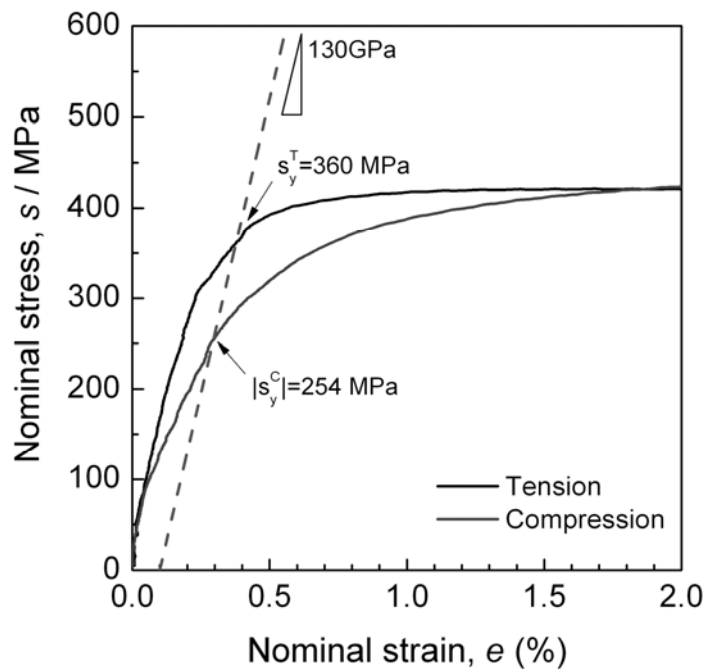


Fig.4.9 Early part of nominal stress-strain curves of the 8-pass ECAP processed specimens measured by monotonic tensile or compressive tests. The broken line indicates the 0.1% offset line having the gradient of Young's modulus of copper (130GPa).

ここで、ECAP8 パス材の引張変形と圧縮変形における特異性を確認した結果を示す。

Figure 4.9 は ECAP8 パス材の単純引張試験と単純圧縮試験から得られた公称応力－公称ひずみ曲線を示している．図中の破線は銅のヤング率（130GPa）の傾きを示す直線である．引張変形における 0.1%耐力（降伏応力）が 360 MPa であるのに対し，圧縮変形における降伏応力は 254 MPa であった．いずれの試験においても変形初期はおおよそ破線と傾き是一致的しているものの，圧縮変形においてはひずみが増加するにつれ応力ひずみ曲線の傾きは緩やかになっており，破線の傾きとのずれが顕著であった．つまり，ECAP 材を押出方向と平行に圧縮変形すると，降伏応力が大きく低下することを示している．このことから ECAP プロセスや予ひずみにより材料のヤング率が変化したのではなく，一方向 SPD プロセス（ECAP ルート A）により作製された超微細粒材料が示す特異な力学特性が現れたのであり，巨大なバウシinger 効果が発現したことを示唆している．

4. 4. 2 ECAP プロセスの予ひずみとしての効果

ECAP8 パス材のバウシinger応力は、出発材のそれに比べて非常に大きい値であった (Fig. 4.7). 予ひずみが大きくなるほどバウシinger効果は大きくなることが知られているが[4, 5], ECAP8 パス材に与えた予ひずみはわずか 1%であるにもかかわらず, 極めて大きなバウシinger効果を示した. ところで, 本章で用いた超微細粒材料は, 単純な一方向せん断ひずみを累積させる ECAP ルート A で作製されたものである. つまり ECAP プロセスによる巨大な塑性ひずみが, バウシinger試験における引張予ひずみに類似した影響を及ぼしていることが考えられる.

幾何学的なモデルを用いて, ECAP ルート A による単純せん断変形と引張変形による変形過程の違いを模式的に描くことができる. **Figure 4.10** は, 出発材の状態を正方形の要素モデルとして示し, ECAP と単純引張それぞれの変形過程を図示したものである[11]. ECAP ルート A による N パス後の要素モデルの傾斜角 θ とそのアスペクト比 a/b は次式で示すことができる[7, 12].

$$\tan \theta = \frac{1}{2N} \quad (4.3)$$

$$\frac{a}{b} = \frac{(a_0/\sin \theta)}{(a_0 \sin \theta)} = \frac{1}{\sin^2 \theta} \quad (4.4)$$

ここで, a_0 は初期状態の要素モデルの長さを, a と b は ECAP ルート A による N パス変形後の要素モデルの各辺の長さを示している. 8 パス後の傾斜角 θ は 3.58° であり, アスペクト比 a/b は 257 となる. 巨視的にみれば, せん断変形 (ECAP) を累積させることは引張変形と類似した形状をもたらすことがわかる.

ここで単純引張変形による相当ひずみは次式で表される.

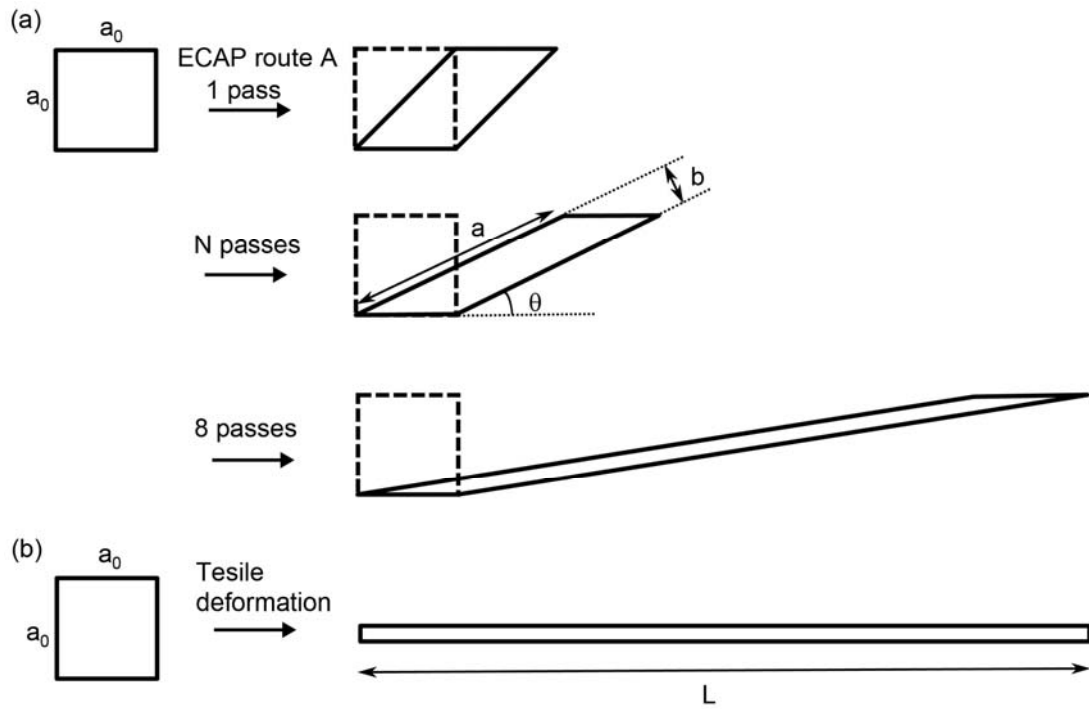


Fig.4.10 Schematic illustrations showing macroscopic deformation of a square element by (a) ECAP deformation in route A using die corner angle of 90 degrees and (b) tensile deformation.

$$\varepsilon_u = \ln \frac{L}{a_0} \quad (4.5)$$

L は均一引張変形後の長さである．アスペクト比 257 まで変形させたときの相当ひずみは 5.5（25000%引張変形）と見積もることができる．ECAP8 パス材に与えられた相当ひずみ ($\varepsilon^{\text{ECAP}}=8.4$) は，均一引張変形に換算して見積もった相当ひずみ（5.5）よりもさらに大きな値である．

Figure 4.7 に示したとおり，出発材のバウシinger応力は予ひずみに比例して増加していた．ここで，出発材における予ひずみとバウシinger応力の比例関係から外挿することで相当ひずみ 5.5（ECAP 8 パスによる変形を均一引張変形に換算した値）に対応するバウシinger応力を見積もることができる． Figure 4.7 をもとに，純銅粗大粒材と超微細粒材料に与えられた相当ひずみとバウシinger応力の関係にプロットしなおしたものが Fig.4.11 である．図中の破線は出発材のバウシinger応力を外挿したプロット点である．この結果，

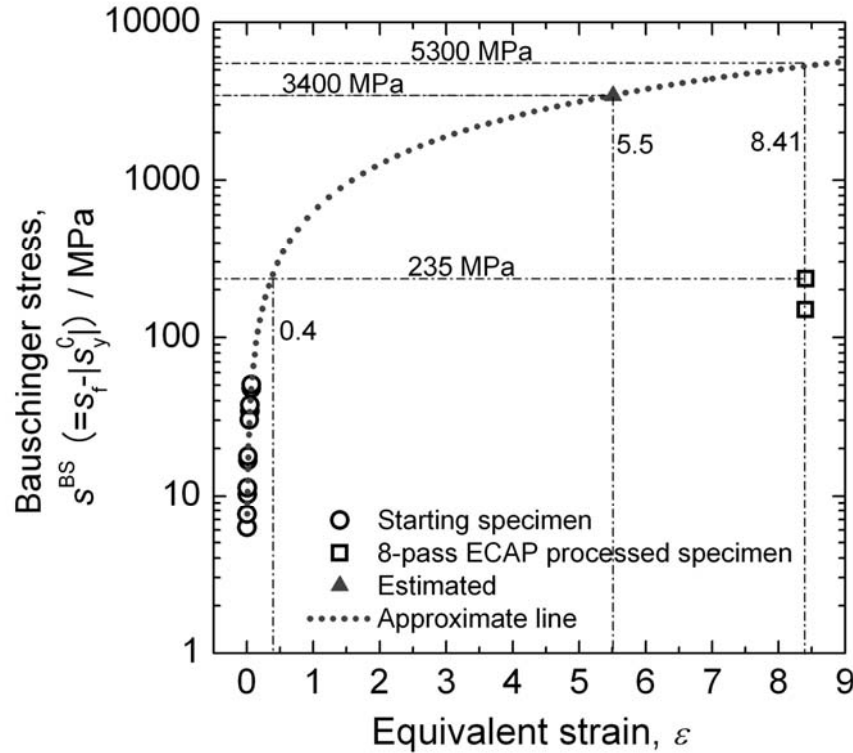


Fig.4.11 Bauschinger stress of the initial specimens and the 8-pass ECAP processed specimens as a function of equivalent strain in tension.

相当ひずみ 5.5 ではおよそ 3400 MPa のバウシンガー応力が見積もられる。ECAP8 パス材に予ひずみを 1%与えたときのバウシンガー応力は 235 MPa であり，出発材のデータを外挿して見積もった値よりはるかに小さかった。実験値と見積もり値の不一致は，引張変形と ECAP それぞれの加工モードの違いによる集合組織の影響なども考えられるものの，現実的には，純銅材料では 3000 MPa 以上もの応力値を示すことは考えにくい。一方で，わずか 1%の引張予ひずみ（相当ひずみに換算すると 0.01）により ECAP8 パス材が示したバウシンガー応力は，引張変形に換算すると 150 %以上（相当ひずみ 0.4）の予ひずみを与えなければ得られない値である。このことは，一方向巨大ひずみ加工が，バウシンガー試験における予ひずみとしての効果を担っていることを示唆している。

4. 4. 3 超微細粒材における転位挙動のバウシinger効果への影響

SPD プロセスにより創製された超微細粒材料における巨大なバウシinger効果の発現原理を考察する。Orowan [13] は、バウシinger効果は転位運動の方向性による発現するものと提案した。予ひずみ後の反転変形における降伏応力の低下は、転位運動と密接な関係があるものと考えられる。Figure 4.12 は、粗大粒材と超微細粒材に引張（またはせん断）応力が加わった際の、転位とそこにかかる応力を模式的に示したものである。

粗大粒材料では、予ひずみによる加工硬化にともない粒内に転位セルが形成されるとともに、粒界に堆積した転位に、外力とそれに見合う逆応力が付与されている (Fig.4.12(a, c))。一方、Fig.4.5 に示したとおり、ECAP8 パス材は粗大粒材料とは組織構造が大きく異なっている。ECAP プロセスでは、grain subdivision が生じて超微細粒組織が形成される。この結果、結晶粒径は $1\ \mu\text{m}$ 以下と非常に小さいものである。ここで形成される超微細粒組織は一種の加工組織であり、粒内には多くの転位を内包している (Fig.4.12(b, d))。本章で示され

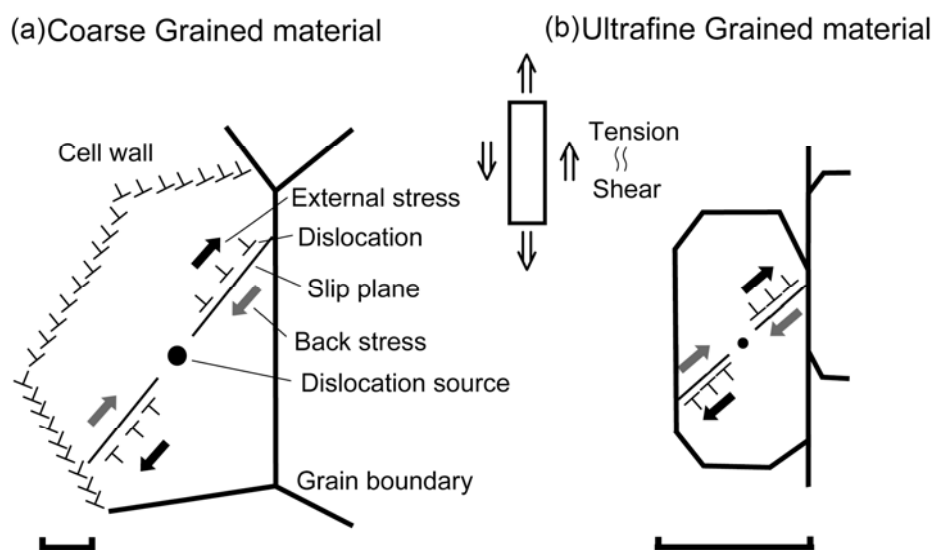


Fig.4.12 Schematic illustrations of dislocation pile-up and resultant back stress in (a, c) a coarse grain and (b, d) an ultrafine grain.

た転位を含む超微細粒組織は一方向の繰返しせん断変形（ECAP ルート A）により導入されたものであり，内包される転位は類似したすべり系に属するものが多く，極めて小さい粒内に押し込められたことにより，転位同士の間隔も非常に狭いと考えられる．

次に，バウシinger試験の塑性変形過程における転位の運動と，転位に与えられる力を考える．予ひずみ後に反転変形する直前では，外力と逆応力は釣り合っている．続く除荷・反転変形の際には，堆積した転位にかかる応力は緩和され，反転方向へと活動しやすくなるはずである．このとき，予ひずみの際に蓄えた逆応力が大きいほど，容易に転位は活動すると考えられる．つまり，転位に与えられた逆応力の大きさを見積もれば，粗大粒材料と超微細粒材料のバウシinger効果の大きさを相対的に比較することができる．Figure 4.12 に示すとおり，力の釣り合いを考えると，逆応力の大きさは外部応力の大きさと等価である．外部応力により粒界に堆積した転位列の先頭の転位にかかるせん断応力 τ は

$$\tau = \frac{n\mu b}{(1-\nu)\pi L} \quad (4.6)$$

と示される． n は転位の数， L は転位の堆積距離， μ は剛性率（=41.4 GPa; Copper）， ν はポアソン比(=0.343; Copper)， b はバーガスベクトルの大きさ(=0.256 nm; Copper)である．式(4.6)に示すように転位の数が多く，さらに短範囲内に押し込められている，つまり L が小さいほど転位にかかる剪断力は大きくなる．

ここで超微細粒材料（ECAP 材）と粗大粒材料（出発材）において転位にかかる剪断応力 τ を定量的に見積もる．転位の平均間隔 l_d は転位密度 ρ と以下の関係にある．

$$l_d = \frac{1}{\sqrt{\rho}} \quad (4.7)$$

また，転位の平均間隔 l_d と，転位の体積距離 L および転位の数 n は以下の関係にある．

$$l_d = \frac{L}{n} \quad (4.8)$$

このとき、転位が堆積する距離 L を結晶粒径 d の半分 ($L=d/2$) と仮定すれば、転位の数 n は以下のように示すことができる。

$$n = \frac{L}{l_d} = \frac{d}{2l_d} = \frac{d\sqrt{\rho}}{2} \quad (4.9)$$

よって、転位にかかるせん断力 τ は

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{n\mu b}{(1-\nu)\pi L} \\ &= \frac{d\sqrt{\rho}}{2} \frac{\mu b}{(1-\nu)\pi} \frac{2}{d} \\ &= \frac{\mu b}{(1-\nu)\pi} \sqrt{\rho} \end{aligned} \quad (4.10)$$

と書き換えることができる。

本章では、転位密度 ρ を実験的に求めることで剪断力 τ を見積もった。予ひずみ (1%) を与えた出発材の転位密度をエッチピット法により、また、予ひずみ (1%) を与えた ECAP8 パス材の転位密度を、第 3 章で示した方法と同様の手法である、STEM 画像を利用することで求めた。Figure 4.13 は、1% 予ひずみ後の ECAP8 パス材の TD 方向から観察した STEM 像を示している。なお、STEM 観察試料の調整は FIB により行った。転位密度 ρ は次式で示される。

$$\rho = \frac{l}{V} \quad (4.11)$$

ここで、 l は転位の長さの総和 $\sum l_i$ 、 V は粒の体積である。転位の長さ、結晶粒の体積の求め方は第 3 章で述べた方法と同様である。この結果、1% 予ひずみ後 (除荷された試料) の出発材と ECAP8 パス材の転位密度はそれぞれ $8.1 \times 10^{10} \text{ m}^{-2}$ と $2.7 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ であった。よって、

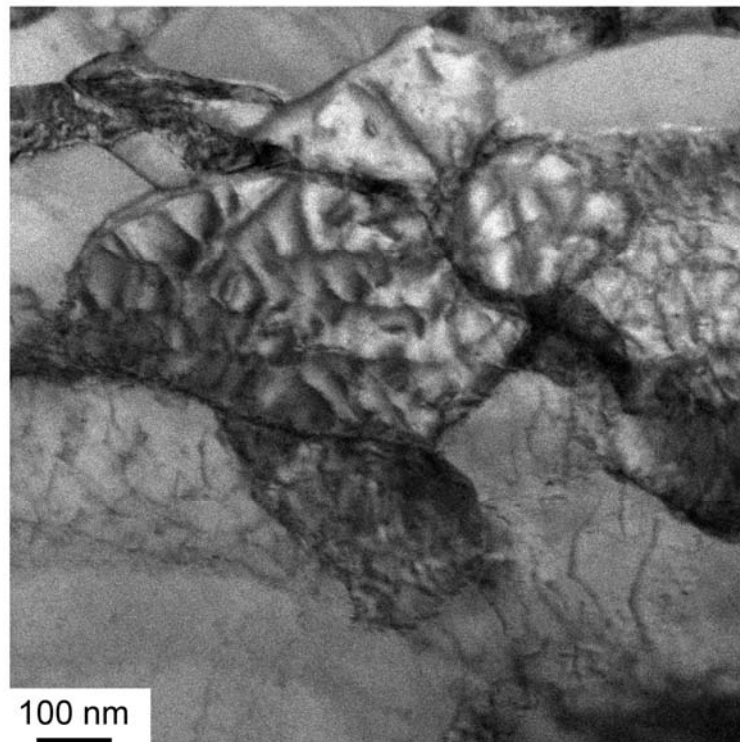


Fig.4.13 STEM micrograph of the 8-pass ECAP processed copper after pre-strain of 1 %.

転位にかかる剪断応力 τ はそれぞれ 1.5 MPa（出発材），84 MPa（ECAP8 パス材）と見積もられた．テイラー因子 M を 3.06 とすれば，

$$\sigma = M\Delta\tau \quad (4.12)$$

の関係から，出発材と ECAP8 パス材の軸方向応力は 4.5 MPa，258 MPa となる．これらの値が示すように，超微細粒材料では，予ひずみにより非常に大きな逆応力が蓄積され，反転変形の際に，転位の活動に大きく影響を及ぼしたものと考えられる．

式(4.10)に示すように，このモデルでは転位密度が直接外力との釣り合いに関与していることを示している．転位密度は実験試料から求めたものであるが，どの転位がバウシंगाー効果に関与していたのかを厳密には特定することができない．つまり転位密度を過大または過小に評価している可能性がある．そこで，本章で得られたバウシंगाー応力を元に，予ひずみ後の反転変形の際に活動したと考えられる転位の量を見積もってみる．1%予ひず

み時の応力 $\tau_{1\%}^f$ と、反転変形における降伏応力 $|\tau_{0.1\%}^C|$ の差 $\Delta\tau$ は

$$\Delta\tau = \tau_{1\%}^f - |\tau_{0.1\%}^C| \quad (4.13)$$

である．この値は 1% 予ひずみにおけるバウシinger 応力の大きさに対応している．ここで

Bailey-Hirsh の式[14]から

$$\Delta\tau = \alpha\mu b\sqrt{\rho} \quad (4.14)$$

の関係が示される．よって、(4.13)、(4.14)の両式から転位密度 ρ は

$$\rho = \left(\frac{\tau_{1\%}^f - |\tau_{0.1\%}^C|}{\alpha\mu b} \right)^2 \quad (4.15)$$

と示される． α は定数 (=0.33 (Cu)) [15] である．1% 予ひずみを付与したときの出発材と ECAP8 パス材のバウシinger 応力から、式(4.15)を用いて転位密度を求めると、それぞれ、 $1.1 \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$ と $4.8 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ となり、これらは ECAP8 パス材の転位密度計測値 ($2.7 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$) とはオーダーが一致した．粗大粒材の転位密度については推定値と計測値 ($8.1 \times 10^{10} \text{ m}^{-2}$) との間に乖離がみられたが、計測値がエッチピット法によるものであるため、試料表面に貫通した転位しか計測されないなど、やや粗い測定値の可能性があった．いずれにしても、この見積もりが示すように、超微細粒材料では非常に多くの転位が粒内に堆積していたことが予想される．

ところで、結晶粒径がバウシinger 効果に及ぼす影響は、Kishi ら[5] が純銅の粗大粒材を用いた実験にて報告している．結晶粒径が $40 \mu\text{m}$ と $120 \mu\text{m}$ の純銅に 1% 予ひずみを与えたときのバウシinger 応力は、それぞれ 8 MPa と 2 MPa であった．ところが、20 % 程度の大きな予ひずみの場合には、いずれの結晶粒径においてもバウシinger 応力は 45 MPa 程度と、結晶粒径による差はほとんど見られなかった．本章で示した超微細粒材料は一方向巨

大ひずみ加工（ECAP ルート A 8 パス）により創製されたものである．4.4.2 項で考察したとおり，一方向巨大ひずみ加工が極めて大きな予ひずみとして作用したと考えると，超微細粒材料においては結晶粒径がバウシinger 効果に及ぼす影響は少なく，むしろ微細な粒内に高密度で存在する転位の影響が極めて大きいと考えられる．仮に結晶粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の超微細粒であっても転位密度が低い材料であれば，バウシinger 効果は小さいと考えられるが，この検証は将来の課題である．

本章で考察した超微細粒組織材料における巨大なバウシinger 効果の発現原理をまとめる．一方向巨大ひずみ加工（ECAP ルート A 8 パス）により創製された超微細粒組織は，その粒内に類似した性状を持つ転位が高密度で存在している．また，ECAP ルート A による 8 パス材の変形モデルは，押出し方向への引張大変形モデルと巨視的に見れば類似しており，これは巨大な予ひずみに相当する．従って，ECAP 押出し方向へと圧縮変形を与えたとき，狭い粒内では，蓄えられた大きな逆応力により，粒内に内包された転位は容易に逆方向へ動くと考えられる．これが，ECAP8 パス材を圧縮変形させたときの応力ひずみ曲線に見られた緩やかな傾き（すなわち早期の塑性変形）の原因であり，巨大なバウシinger 効果として現れたものと考えられる．

4. 5. 結言

本章では，一方向 ECAP 法により超微細粒材料を創製し，粗大粒材料と比較することで，バウシinger 効果により大きく降伏応力が低下する現象を調べた．本章で得た主な知見は下記のとおりである．

1. 純銅粗大粒材料を出発材として、ECAP ルート A にて 8 パス加工した銅材料には、転位を内包した微細な伸長粒をもつ組織が観察された。平均粒径はおよそ $1\text{ }\mu\text{m}$ であり、HAGB の割合は 40 % であった。このとき引張強さは 422 MPa で出発材 (228 MPa) の 1.85 倍であった。また、ECAP 材の 0.1% 耐力は 360 MPa で出発材 (29.7 MPa) の 12 倍であった。ECAP 材の全伸びはと均一伸びはそれぞれ 52.7%, 1.7% で、出発材の全伸び (104.7 %), 均一伸び (35.7 %) と比べて大きく低下した。
2. ECAP ルート A (一方向強せん断変形) により創製した銅材料は巨大なバウシinger 効果を示した。バウシinger 効果の大きさをバウシinger 応力により評価したところ、1% の予ひずみを与えた粗大粒材ではわずか 10 MPa であったが、同じ予ひずみ量 (1%) を与えた ECAP 材では 235 MPa であった。また ECAP 材を圧縮変形したときの降伏応力 (254 MPa) は、引張変形したときの降伏応力 (360 MPa) より明らかに低い値を示した。
3. 一方向 SPD 加工である ECAP ルート A・8 パス加工は、バウシinger 試験における大きな予ひずみとみなすことができる。このプロセスで作製された高密度転位下部組織をもつ超微細粒組織材料は、微細な粒内に類似した性状をもつ転位による大きな逆応力を蓄積していたと考えられる。そのため ECAP 材では、予ひずみを与えた後の反転変形において、転位が容易に動きだすことで早期に塑性変形が始まり、巨大なバウシinger 効果として観測されたものと考えられる。

参考文献

- [1] X. Huang, N. Hansen, N. Tsuji, *Science*, 312 (2006), 249.
- [2] O. B. Pedersen, L. M. Brown, W. M. Stobbs, *Acta Metall.*, 29 (1981), 1843.
- [3] T. Hasegawa, T. Yakou, *Mater. Sci. Eng.*, 81 (1986), 189.
- [4] A. Abel, H. Muir, *Philos. Mag.*, 26 (1972), 489.
- [5] T. Kishi, T. Tanabe, *J. Mech. Phys. Solids*, 21 (1973), 303.
- [6] M. Haouaoui, I. Karaman, H. J. Maier, *Acta Mater.*, 54 (2006), 5477.
- [7] V. M. Segal, *Mater. Sci. Eng. A197* (1995), 157.
- [8] Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, T. G. Langdon, *Acta Mater.*, 46 (1998), 3317.
- [9] Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, T. G. Langdon, *Acta Mater.*, 45, No.11 (1997), 4733.
- [10] A. Azushima, R. Kopp, A. Korhonen, D. Y. Yang, F. Micari, G. D. Lahoti, P. Groche, J. Yanagimoto, N. Tsuji, A. Rosochowski, A. Yanagida, *CIRP*, 57 (2008), 716.
- [11] M. Furukawa, Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, T. G. Langdon, *Mater. Sci. Eng.*, 257A (1998), 328.
- [12] L. J. Park, H. W. Kim, C. S. Lee, K. T. Park, *Mater. Trans.*, 51, No.11, (2010), 2049.
- [13] L. M. Brown, *Scripta Metall.*, 11 (1977), 127.
- [14] N. Kamikawa, X. Huang, N. Tsuji, N. Hansen, *Acta mater.* Vol. 57 (2009) 4198.
- [15] F. F. Lavrentev, *Mater. Sci. and Eng.*, 46 (1980), 191.

第5章 曲げ引抜加工による純銅細線の力学特性の変化

5. 1. 緒言

前章までに、強伸線加工 (deep WD) は巨大ひずみ加工 (SPD) プロセスの一種であり、粒内に多くの転位が内包された超微細粒組織が形成されることを明らかにしてきた。こうした材料は高い強度を示すものの、粗大粒材に比べて延性 (均一伸び) が大きく低下することが知られており、強伸線加工材も同じような特徴を有していた。一方で、一方向 SPD 加工により創製された超微細粒材料は、粗大粒材料に比べて非常に大きなバウシinger 効果を示すことを明らかにした。本章では、こうした特異現象を利用した付加的プロセスを施すことで、強伸線加工材料においても、強度延性バランスを改善できる可能性があることを示す。

著者らは線材の強度延性バランスを改善する加工法として、連続曲げ引抜加工法 (continuous bending-drawing process; CBD) を考案した。連続曲げ引抜加工とは、強伸線加工の後に曲げ引抜加工 (draw bending; DB) を行う加工法である。CBD プロセスでは、強伸線加工により超微細粒組織を創製し、続いて曲げ・曲げ戻しの塑性変形を連続的に細線へと加える。本章では強伸線加工材と連続曲げ引抜加工材の組織や力学特性を比較するとともに、伸線加工ひずみの大きさが曲げ引抜加工に及ぼす影響について明らかにすることを目的とした。

5. 2. 実験方法

出発材は、鑄造、溝ロール圧延の後、十分に焼鈍した平均粒径 30 μm の無酸素銅 (OFC)

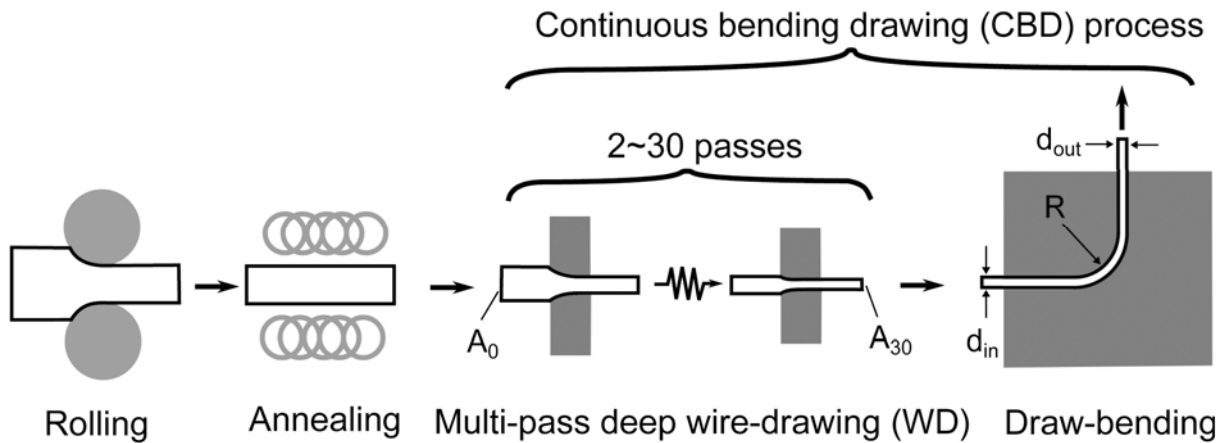


Fig. 5.1 Schematic illustration of continuous bending-drawing (CBD) process, which is a combination of multi-pass deep wire-drawing (WD) and subsequent draw-bending.

である．OFC の化学組成は，第 3 章（Table 3.1）に示したものと同一である． **Figure 5.1** は，CBD プロセスの模式図を示している[1, 2]．強伸線加工プロセスは，第 2 章で示したものと全く同じ手法であり，種々の累積相当ひずみを有する細線を作製した．伸線加工および曲げ引加工における引き抜き速度は 100 mm/min 一定とした．強伸線加工プロセスにおけるパススケジュール，線径 d ，断面減少率 R および相当ひずみ， ϵ^{wd} は第 3 章（Table 3.2）で示したものと同一である．最大の累積相当ひずみ 8.1 まで加工する際の出発材の線径は 12 mm で，30 パス後の最小線径は 0.21 mm である．強伸線加工の後，直角に屈曲した溝を持つ曲げ引加工ダイスを通してすることで，線材へ連続的に曲げ・曲げ戻しのひずみを導入した．なお，曲げ引加工ダイスを通して前の線径は，累積相当ひずみの大きさによらず常に 0.21 mm となるようにした．

強伸線加工材が曲げ引加工ダイスを通して際に，線材には曲げ・曲げ戻しのひずみと共に，引抜ひずみが与えられる．このときの曲げによる相当ひずみ ϵ^{bend} と，引抜きひずみ ϵ^{draw} は，それぞれ次式で示される[1, 2]．

$$\varepsilon^{bend} = \ln\left(1 + \frac{d_{in}}{R}\right)\left(1 + \frac{d_{out}}{R}\right) \quad (5.1)$$

$$\varepsilon^{draw} = \ln\left(\frac{d_{out}^2}{d_{in}^2}\right) \quad (5.2)$$

ここで、 R は曲げ半径、 d_{in} は曲げ引抜加工ダイス入り口における線材の直径 (0.21 mm)、 d_{out} はダイス出口における線材の直径を示す。曲げ半径 R は、曲げ引抜加工部近傍を CCD カメラで撮影し、画像解析から算出した値を採用した。本研究では、曲げ R が 1.0mm となるように加工を施した。なお、強伸線加工ひずみの大きさによらず、曲げ引抜加工ダイスパス前後の線径は 0.21mm および 0.209mm であった。よって、曲げ引抜加工ダイスを通過することで線材に与えられる相当ひずみ ($\varepsilon^{bend} + \varepsilon^{draw}$) は 0.2 となる。CBD プロセスで線材に与えられる累積ひずみ、 ε^{CBD} は、強伸線加工プロセスで与えられるひずみ ε^{WD} に、式 (5.1)、(5.2) で示した ε^{bend} 、 ε^{draw} を加えたものとなる。

$$\varepsilon^{CBD} = \varepsilon^{WD} + \varepsilon^{bend} + \varepsilon^{draw} \quad (5.3)$$

作製した強伸線加工材と連続曲げ引抜加工材 (CBD 材) の力学特性を、室温引張試験により測定した。このときの試験方法や計測に使用した機器は、第 3 章に示したものと同一である。また、強伸線加工プロセスと CBD 加工プロセスにおける、それぞれの累積相当ひずみが 8 および 8.2 (強伸線加工ひずみ 8 と曲げ引抜によるひずみ 0.2 の和) の線材においては、線材断面の EBSP 解析および STEM による観察を引抜方向から行った。EBSP 解析試料の作製には、Ar イオンを利用した断面試料作製装置 CP を使用した。STEM 観察試料は FIB により作製した。観察および分析のための試料調整方法と、使用した機器は第 3 章で示した方法と同様である。曲げ引抜加工ダイスを通過した線材は、ダイスと接触することとわずかに扁平する。公称応力—公称ひずみを描く際、より正確な断面積を求める必要

があるため，強伸線加工材と CBD 材を引抜方向から SEM にて観察し，画像解析により線材の断面積を求めた．

5. 3. 実験結果

5. 3. 1 強伸線加工材と CBD 材の力学特性

強伸線加工材と CBD 材を引抜方向から観察した SEM 像の一例を Fig. 5.2 に示す．強伸線加工材の断面形状は円形であるのに対し，CBD 材は曲げ引抜ダイスの曲げ部内側に対応する部分が平らになり，全体がわずかに扁平している．強伸線材と CBD 材の引張試験後の公称応力を求めるために，SEM 像を利用して画像解析によりそれぞれの断面積を求めた．

種々のひずみが与えられた強伸線加工材および CBD 材の公称応力－公称ひずみ曲線を Fig. 5.3 に示す．なお，強伸線加工材の公称応力－公称ひずみ曲線は，第 3 章 Fig.3.4 (b) と同じものを示している．強伸線加工材の 0.1%耐力は，強伸線加工プロセスにより急速に上

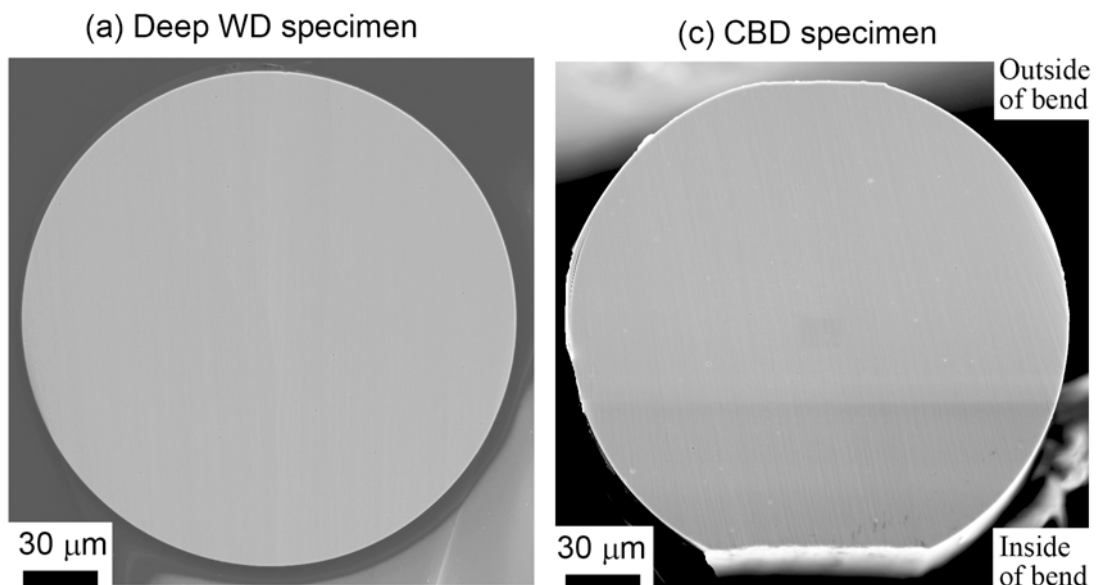


Fig. 5.2 SEM micrographs of (a) the deep WD specimen at $\epsilon^{\text{WD}}=8$ and (b) the CBD specimen at $\epsilon^{\text{CBD}}=8.2$ observed from drawing direction.

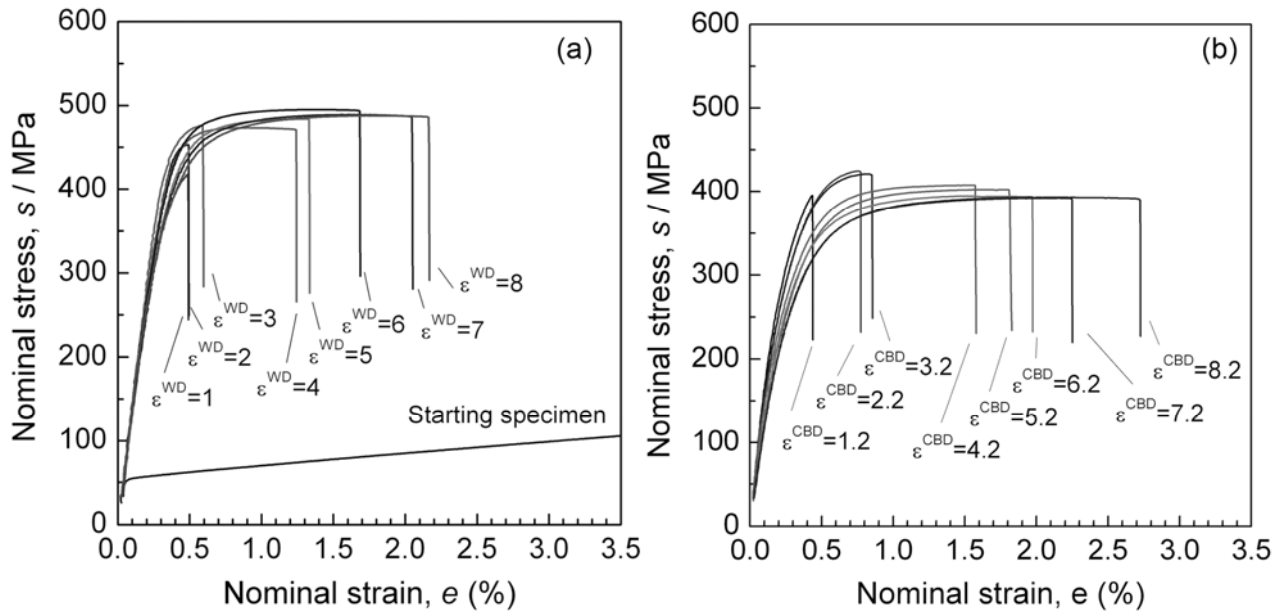


Fig.5.3 Nominal stress-strain curves of (a) the deep WD specimens and (b) the CBD specimens after various strains.

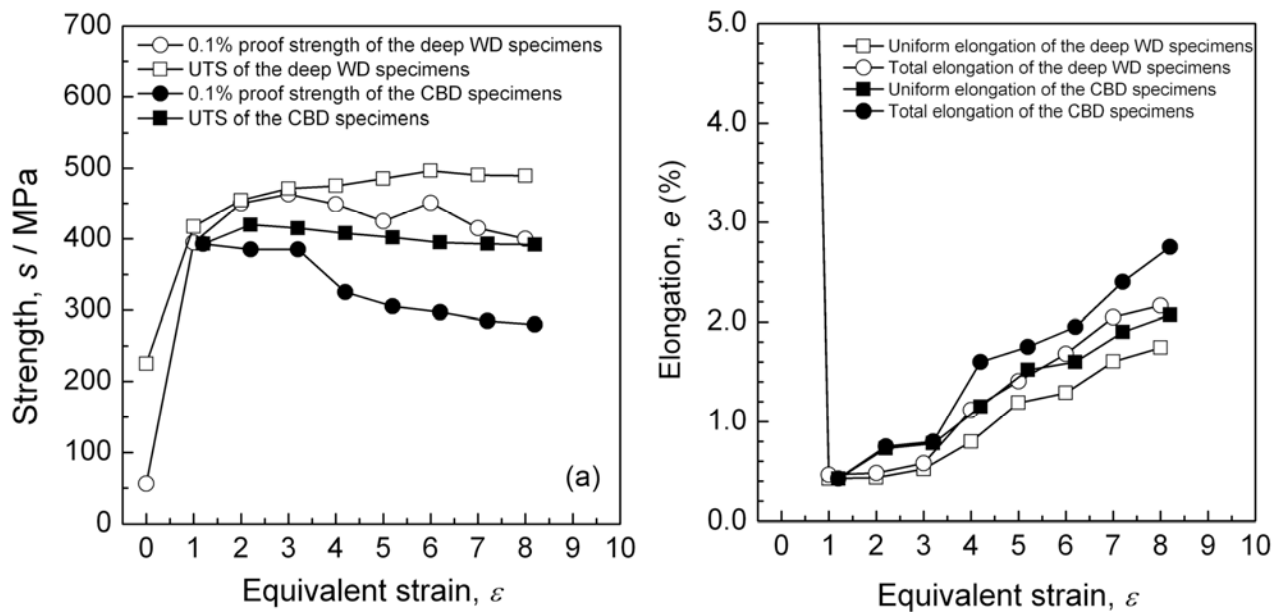


Fig. 5.4 Mechanical properties of the deep WD specimens and the CBD specimens as a function of equivalent strain. Strength (a) and elongation (b).

昇し、相当ひずみ $\epsilon^{\text{WD}}=3$ で450 MPaに到達し、その後、緩やかに低下した。引張強さは相当ひずみ $\epsilon^{\text{WD}}=6$ でおおよそ飽和しており、相当ひずみ $\epsilon^{\text{WD}}=8$ では490 MPaであった。強伸線加工材の均一伸びは、21.8 %（出発材）から0.4 %（ $\epsilon^{\text{WD}}=2.0$ ）へと大幅に低下するが、相当ひずみ $\epsilon^{\text{WD}}=4$ 以上では加工とともに増加した。全伸びについても同様の傾向であった。

一方で、CBD 材の 0.1%耐力と引張強さは、同等のひずみが与えられた強伸線加工材のそれらより低いことがわかる。CBD 材の 0.1%耐力は、相当ひずみ $\epsilon^{\text{CBD}}=2.2$ のときが最大で 420 MPa であった。CBD 材では、相当ひずみ (ϵ^{CBD}) の増加に伴い 0.1%耐力の低下が著しかった。CBD 材の引張強さは、相当ひずみ $\epsilon^{\text{CBD}}=2.2$ のときに最大となり、420 MPa を示した。相当ひずみ $\epsilon^{\text{CBD}}=3.2$ 以降では徐々に引張強さが低下した。0.1%耐力と引張強さの低下に伴って、引張延性の増加が見られた。相当ひずみ $\epsilon^{\text{CBD}}=8.2$ のときに、均一伸びは 2.1 %、全伸びは 2.8 %を示した。

強伸線加工材、CBD 材ともに公称応力-公称ひずみ曲線の立ち上がり部分の傾きは、銅のヤング率 (130 GPa) にほぼ一致していた。しかし、相当ひずみが比較的大きい ($\epsilon^{\text{CBD}} \geq 4.2$) CBD 材の公称応力-公称ひずみ曲線をみると、弾性域から塑性域にかけての傾きが、強伸線加工材のそれに比べて明らかに緩やかであった。

Figure 5.4 は、Fig. 5.3 をもとに相当ひずみと力学特性の関係を示したものである。強伸線加工材の 0.1%耐力は、加工初期過程 ($\epsilon^{\text{WD}}=2$) で 450 MPa へと増加しているが、加工後期過程 ($\epsilon^{\text{WD}} \geq 4$) では減少傾向が見られた。強伸線加工材の引張強さは相当ひずみ $\epsilon^{\text{WD}}=2$ にて 450 MPa へと増加し、その後はわずかに増加するものの、相当ひずみ $\epsilon^{\text{WD}}=6$ 以降は 490 MPa 程度でほぼ一定であった。一方、CBD 材では 0.1%耐力と引張強さのいずれも強伸線加工材のそれらより低かった。特に相当ひずみ $\epsilon^{\text{CBD}}=4.2$ 以降では 0.1%耐力の低下が著しい。相当ひずみ $\epsilon^{\text{CBD}}=8.2$ の CBD 材における 0.1%耐力と引張強さは、それぞれ 280 MPa と 390 MPa であった。この線材はすべての試料の中でもっとも累積ひずみの大きいものであるが、出発材を除くいずれの加工材よりも低い 0.1%耐力を示した (Fig. 5.4(a))。Figure 5.4(b)に示す

とおり、強伸線加工材の均一伸びは、加工初期 ($\epsilon^{WD}=2$) では 0.4 %程度と小さい値であるが、相当ひずみ $\epsilon^{WD}=4$ 以上では増加する傾向がみられた。全伸びは、均一伸びと比較的に似た挙動であった。CBD 材の均一伸びと全伸びは、相当ひずみ $\epsilon^{CBD}=1.2$ の場合を除き、常に強伸線加工材のそれらより大きかった。特に、強伸線加工の加工後期過程 ($\epsilon^{WD}\geq 4$) を経た線材に曲げ引抜加工を施した CBD 材 ($\epsilon^{CBD}\geq 4.2$) の伸びの増加が顕著であった。相当ひずみ $\epsilon^{CBD}=8.2$ の均一伸びと全伸びは、それぞれ 2.1%, 2.8%であった (Fig. 5.4(b))。

CBD 材は強伸線加工プロセスの後に曲げ引抜加工を加えることで作製されている。材料に塑性加工を加えることで強度が上昇することは、加工硬化（転位強化）として通常の金属材料でよく知られている[3]。しかしながら、CBD 材においては付加的加工を施したにもかかわらず、強伸線加工材に比べて強度が低下し、伸びが向上していた。また、CBD プロセスは強伸線加工プロセスと相当ひずみにしてわずか 0.2 しか違いがない。それにもかかわらず相当ひずみ $\epsilon^{CBD}=8.2$ の CBD 材は、相当ひずみ $\epsilon^{WD}=8$ の強伸線加工材と比べて、100 MPa 程度引張強さが低下し、一方で 0.7%程度全伸びが大きかった。特に降伏応力（0.1%耐力）の低下が顕著であり、120 MPa もの低下が見られた。

5. 3. 2 強伸線加工材と CBD 材の材料組織

Figure 5.5 は、引抜方向から観察した EBSD 解析により得られた強伸線加工材 ($\epsilon^{WD}=8.0$) と CBD 材 ($\epsilon^{CBD}=8.2$) の引抜方向の方位を示すカラーマップである。強伸線加工材と CBD 材における EBSD 測定位置を示す模式図を併せて表記している。強伸線加工材においては、線材の外縁部、中心部およびそれらの中間部を測定した (Fig. 5.4 (a-c))。また CBD 材にお

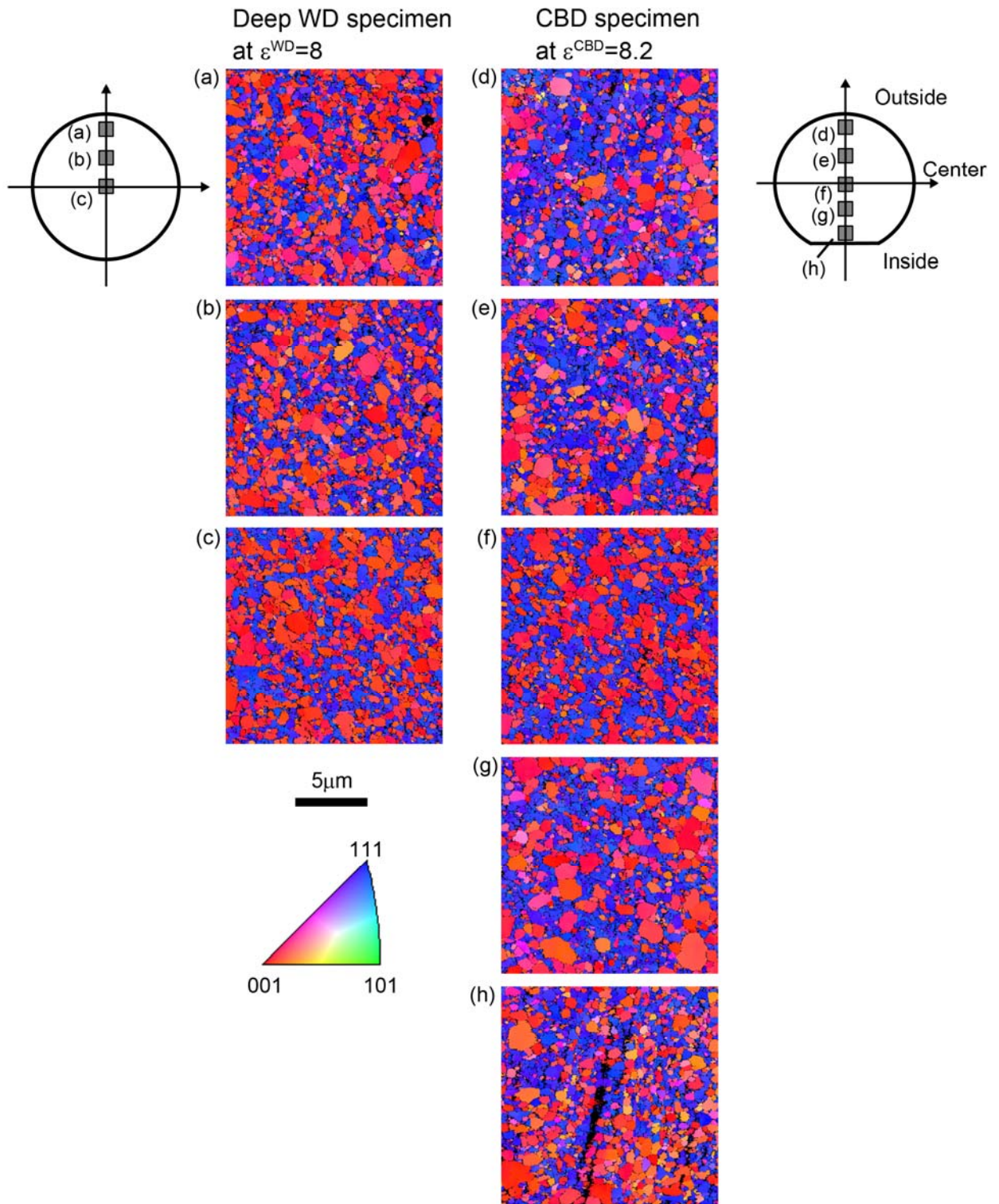


Fig. 5.5 EBSD orientation maps of the WD specimen at $\epsilon^{WD}=8.0$ and CBD specimen at $\epsilon^{CBD}=8.2$. Colors represent the crystallographic orientation parallel to the drawing direction. In the schematic illustration of the cross section of the wires, and the hatched regions indicate the observed regions. The maps (a-c) and (d-h) correspond to the hatched regions in the schematic illustrations of the cross sections of the WD specimen and CBD specimen, respectively. The color code corresponding to the crystallographic orientation is also represented in a stereographic triangle.

Table 5.1 Microstructural parameters obtained from EBSD data of the WD specimen at $\varepsilon^{\text{WD}}=8.0$ and CBD specimen at $\varepsilon^{\text{CBD}}=8.2$.

	Mean grain size, $d / \mu\text{m}$	Mean misorientation angle, θ / degree	Fraction of HAGB, f_{HAGB}	Area fraction of $\langle 001 \rangle$, $f_{\langle 001 \rangle}$	Area fraction of $\langle 111 \rangle$, $f_{\langle 111 \rangle}$
Deep WD specimen	0.39	34.7	0.72	0.48	0.41
CBD specimen	0.42	35.4	0.74	0.40	0.44

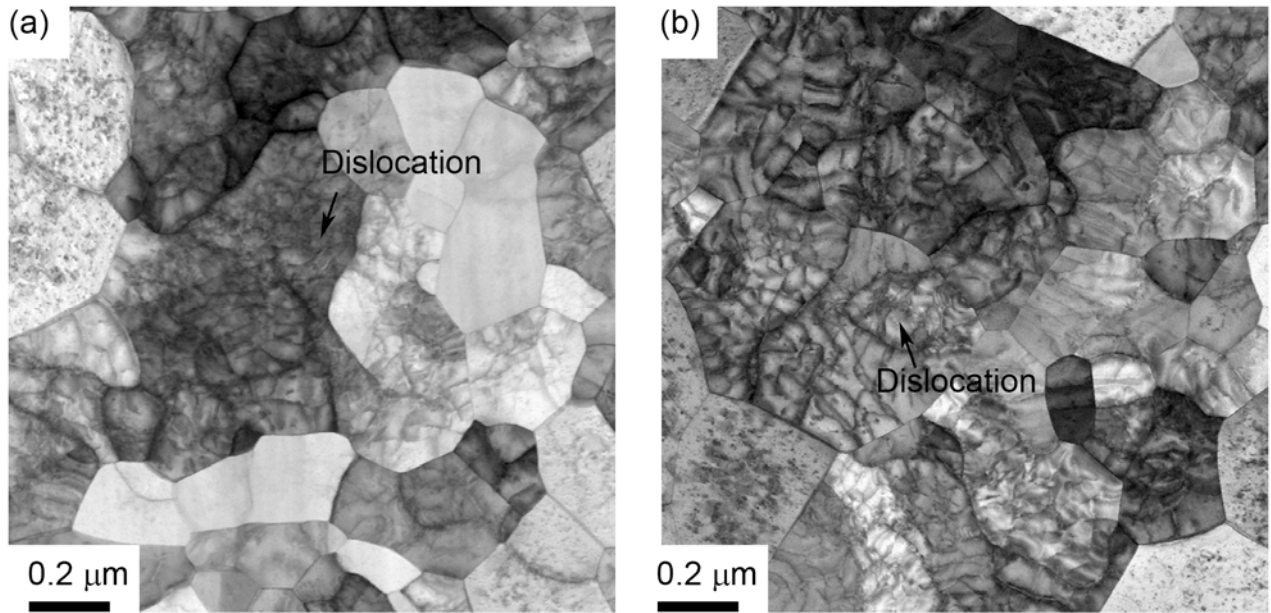


Fig.5.5 STEM micrographs of (a) the deep WD specimen at $\varepsilon^{\text{WD}}=8.0$ and (b) the CBD specimen at $\varepsilon^{\text{CBD}}=8.2$.

いては、曲げの内側から外側にかけて中心部を含めて5カ所で測定を行った (Fig. 5.5 (d-h)).

Table 5.1 は、EBSD 解析データから得た平均粒径、平均方位差、HAGB の割合と、 $\langle 111 \rangle$ 方位または $\langle 001 \rangle$ 方位を持つ粒の面積率を示している。強伸線加工材は、平均粒径が $0.39 \mu\text{m}$ の超微細粒組織を示した。また、 $\langle 001 \rangle + \langle 111 \rangle$ 伸線集合組織を示しており [4]、 $\langle 001 \rangle$ 方位を持つ粒は $\langle 111 \rangle$ 方位の粒に比べてやや粗大であった。この結果は第 3 章で示したものと同様である。CBD 材の平均粒径は $0.42 \mu\text{m}$ で、強伸線加工材と比較してわずかに大きい、いずれも超微細粒組織であった。強伸線加工材と CBD 材は、いずれも平均方位差 35° 程度、HAGB の割合は 0.7 程度を示し、顕著な違いは認められなかった。CBD 材における $\langle 111 \rangle$

方位を持つ粒の割合は、強伸線加工材のそれに比べてやや増加していた。第 2 章でも述べたとおり、強伸線加工材では、 $\langle 001 \rangle$ を持つ粒の結晶粒径が $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 程度とやや粗大であるが、CBD 材も同様の傾向を示した。CBD 材は強伸線加工材と比べて、平均粒径や $\langle 111 \rangle$ 方位を有する粒の面積割合にわずかな違いが見られるものの、全体として両試料は極めて良く似た組織を示した。

Figure 5.5 は、強伸線加工材 ($\epsilon^{\text{WD}}=8.0$) と CBD 材 ($\epsilon^{\text{CBD}}=8.2$) の引抜方向から観察した STEM 像を示している。いずれの試料も結晶粒径が $0.2\sim 0.4\ \mu\text{m}$ 程度の超微細粒組織を示し、粒内には多くの転位が観察された。また比較的シャープな粒界が多いという点でも、両試料は極めて類似した組織であった。

5. 4. 考察

強伸線加工材に曲げ引抜加工を加えることで、0.1%耐力が低下し、それに伴って引張延性が増加した。ここでは、強伸線加工後の曲げ引抜加工による純銅細線の耐力低下機構について考察する。強伸線加工材 ($\epsilon^{\text{WD}}=8$) と CBD 材 ($\epsilon^{\text{CBD}}=8.2$) の組織は、いずれも高密度の転位下部組織をもつ超微細粒組織材料であり、結晶粒径、集合組織についても両者はおおよそ類似していた。また、CBD 材における公称応力-公称ひずみ曲線の立ち上がり部分はヤング率の傾きにほぼ一致しており、曲げ引抜加工により線材のヤング率が変化して、見かけ上 0.1%耐力の値に影響を与えたとは考えにくい。よって CBD 材では、引張試験の際に容易に転位が活動することにより、塑性変形が起きたものと考えられる。著者は、この要因のひとつに超微細粒組織材料に見られる巨大バウシンガー効果の影響があると考え

ている．第4章で示したとおり，ECAP ルート A・8 パス（一方向 SPD プロセス）により作製された超微細粒材料は，ECAP 押し出し方向へと引張予ひずみを与えた後に，反転方向へと圧縮変形した場合，あるいは ECAP 押出方向に圧縮変形を加えた場合に，降伏応力が大きく低下していた．つまり一方向 SPD 加工と異なるひずみ経路を材料に与えることで，超微細粒材料には大きなバウシinger 効果が発現すると考えられる．本章で示した CBD プロセスは，強伸線加工と曲げ引抜加工の組み合わせである．強伸線加工は，第2章でも述べたとおり累積的に大きなひずみを与える一方向 SPD プロセスの一種である．また，曲げ引抜加工では，線材に曲げ・曲げ戻しという伸線加工とは異なるひずみ経路が導入される．よって，CBD 材においては，曲げ・曲げ戻し加工後の引張試験でバウシinger 効果が発現することにより早期に塑性変形を起こし，耐力が低下したものとする．

第4章で示した超微細粒材料のバウシinger 試験では，予ひずみが大きいほどバウシinger 効果による降伏応力変化量は大きかった．CBD プロセスにより創製された線材においても，強伸線加工プロセスにおける伸線加工ひずみが大きいほど，0.1%耐力が低下していた（Fig. 5.3, 5.4）．ここで，曲げ引抜加工を加えたことによる応力の低下量を，バウシinger 効果によるものと仮定し，第4章で示した ECAP 材のバウシinger 応力との比較を行う．バウシinger 効果の大きさはバウシinger 応力（予ひずみにおける流動応力と反転変形時の降伏応力の差）で見積もることができる[5]．伸線加工ひずみをバウシinger 試験における予ひずみに対応するものとし，次式（5.5）で示すように，強伸線加工材の最大応力 s_{UTS}^{WD} と，曲げ引抜加工後の降伏応力 $s_{y0.1}^{CBD}$ との差をとることでバウシinger 応力に対応する応力低下量 s^{BS} を見積もる．

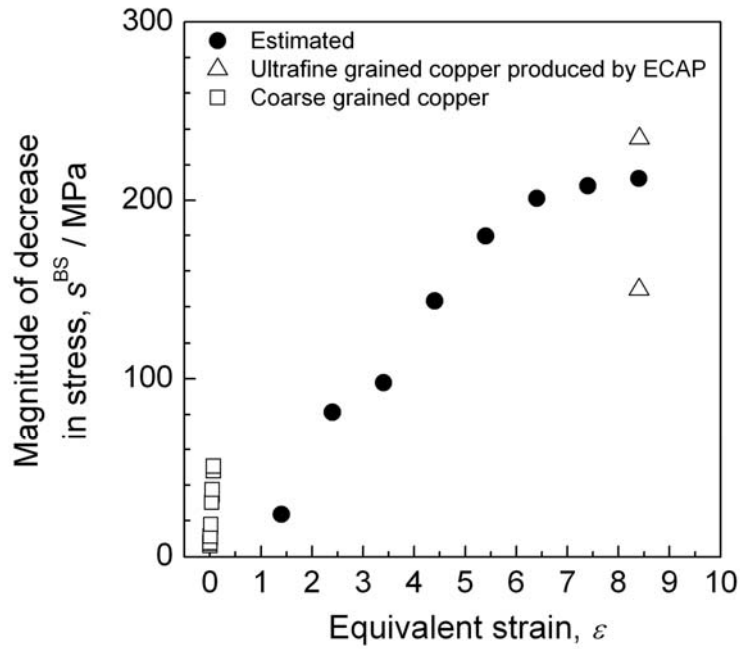


Fig. 5.8 Relationship between equivalent strain in the deep wire drawing and the magnitude of decrease in stress from the UTS of the WD specimens and 0.1% proof stress of the CBD specimens. Bauschinger stress of the ultrafine grained copper produced by ECAP and the coarse grained copper are also plotted.

$$s^{BS} = s_{UTS}^{WD} - s_{0.1}^{CBD} \quad (5.5)$$

こうして算出した s_{BS} と強伸線加工プロセスで与えられた相当ひずみの関係を示したものが **Fig. 5.8** である．図中には，第 4 章 (Fig. 4.11) で示した粗大粒材と ECAP 材のバウシinger 応力を，□および△記号で示している．相当ひずみが増加するほど，応力低下量（バウシinger 応力）は増加している．巨視的にみれば，強伸線加工後の曲げ引抜加工により低下した応力の大きさは，一方向 ECAP（ルート A）により創製された超微細粒材料におけるバウシinger 応力とおおよそ近い値を示している．この結果から，強伸線加工材の 0.1%耐力に比べて，同等のひずみを与えられた CBD 材の 0.1%耐力が大きく低下した理由として，一方向 SPD 材料における大きなバウシinger 効果の発現が考えられる．

CBD プロセスでは，まず強伸線加工方により超微細粒組織を有する細線を創製し，その

後に曲げ引抜加工を加えるが、この際、ひずみ経路を変えた塑性変形を連続的に細線に加えることでバウシinger効果を発現させ、細線の強度延性バランスが改善可能になったと考えられる。

5. 5. 結言

本章では、強伸線加工により超微細粒組織を創製し、続いて加工モードを引抜から曲げ・曲げ戻しに変えた（ひずみ経路を変えた）塑性変形を連続的に細線へと加える CBD プロセスを提案した。強伸線加工材と CBD 材の組織と力学特性を比較し、曲げ引き抜き加工による耐力低下機構について考察した。本章で得られた結論は下記のとおりである。

1. 強伸線加工プロセスの後に曲げ引抜プロセスを行うことで、純銅細線の 0.1%耐力と引張強さが低下し、引張延性が向上した。CBD 材の 0.1%耐力と引張強さは、相当ひずみ $\epsilon^{\text{CBD}}=1.2$ の場合を除き、強伸線加工材のそれらに比べて低かった。強伸線加工により相当ひずみ 8 まで加工された純銅細線に曲げ引抜加工を加えた CBD 材（相当ひずみ 8.2）は、引張強さ 390 MPa、全伸び 2.8 %を示した。このとき CBD 材は強伸線加工材に対してわずか 0.2 の相当ひずみが増えただけにもかかわらず、0.1%耐力が 120 MPa 低下し、均一伸びが 0.7 %ほど増加した。

2. 相当ひずみ 8.2 まで加工された CBD 材は、平均粒径 0.42 μm 、平均方位差 35°, HAGB 率 0.7 を有する超微細粒組織を示し、その粒内には多くの転位が内包されていた。強

伸線加工材と CBD 材は，平均粒径や<111>方位を有する粒の面積率にわずかな違いが見られるものの，全体としてはきわめて類似した組織を示した．

- 3．曲げ引抜加工による強伸線材の 0.1%耐力低下について，第 4 章で示した一方向 SPD 材料における巨大バウシinger 効果に基づく考察を行った．強伸線加工材の引張強さと CBD 材の 0.1%耐力の差を，バウシinger 応力に対応する応力低下量として見積もった．この結果，相当ひずみ 8.2 まで加工された CBD 材が示す応力低下量は，一方向 ECAP 加工で創成された超微細粒組織材料が示すバウシinger 応力と同程度であった．すなわち，曲げ引抜加工による耐力低下は，強伸線加工材におけるバウシinger 効果が発現したことによるものだと考えられる．

- 4．CBD プロセスによりひずみ経路を変えた塑性変形を連続的に細線へと加えることで，超微細粒組織を有する純銅細線の強度延性バランスが制御可能であることを示した．

参考文献

- [1] J. Yanagimoto, J. Tokutomi, K. Hanazaki, N. Tsuji, CIRP 60 (2011), 279.
- [2] K. Hanazaki, J. Tokutomi, J. Yanagimoto, N. Tsuji, Mater. Sci. Eng. A, in Press.
- [3] 加藤雅治，「入門 転位論」，裳華房，(1999).
- [4] E. A. Calnan, C. J. B. Clews, Phil. Mag. Vol. 41, No. 322 (1950), 1085.
- [5] T. Kishi, T. Tanabe, J. Mech. Phys. Solids, 21 (1973), 303.

第6章 総括

本研究では、強伸線加工法に伴う純銅細線の超微細粒組織形成と力学特性の詳細を調べた。また、一方向 SPD 加工により作製した超微細粒組織材料が示す、巨大バウシinger 効果の発現の詳細を調べた。さらに、CBD プロセスにより作製される純銅細線の組織と力学特性を明らかにした。以下に、本研究より得られた結果を総括する。

第 1 章では、本研究の背景および高強度と高導電率を両立させるための電線材料の課題について述べ、本研究の目的を示した。

第 2 章では、強伸線加工法が SPD プロセスの一種とみなすことができるのか否かを基礎的に調べた。強伸線加工により作製された純銅細線は、粒内に転位を内包した超微細粒組織を有することを明らかにした。相当ひずみ 6.9 まで伸線加工された線材の結晶粒径は 0.38 μm 程度であった。強伸線加工プロセスは、結晶粒内に高密度に転位を内包した超微細粒組織が形成されるという点において、SPD の一種と考えて良いと結論づけた。また、強伸線加工に伴う純銅細線の超微細粒組織形成は、grain subdivision によるものと考えられた。強伸線加工法では超微細粒組織形成が、ARB 加工された純銅板の組織形成と比較してやや遅れる傾向にあった。これは 1 パスあたりに導入されるひずみが小さいことに起因すると考えられた。

第 3 章では、強伸線加工法により創製された純銅細線の組織と力学特性を詳細に調べ、その強化機構について検討した。強伸線加工に伴う純銅細線の組織形成は、加工初期過程においては grain subdivision による結晶粒微細化が進行し、加工後期過程 ($\epsilon^{\text{WD}} \geq 4$) では結晶粒径の変化がおおよそ飽和した。また、伸線加工により $\langle 001 \rangle + \langle 111 \rangle$ 集合組織が形成さ

れ、テイラー因子がやや低下する傾向にあった。相当ひずみ 8 まで強伸線加工された伸線材は、平均粒径 $0.49\ \mu\text{m}$ で $3.6 \times 10^{14}\ \text{m}^{-2}$ の粒内転位密度を示した。このときの導電率は 97.7%IACS であり、出発材 (101%IACS) に比べて導電率の低下はわずかであった。強伸線加工された純銅細線は、出発材に対して 2 倍程度の高い引張強さを示したが、延性は大きく低下した。相当ひずみ 8 まで加工された純銅細線は、引張強さ 490 MPa、全伸び 2.2 % を示した。伸線加工後期過程では、伸線材の 0.1%耐力が徐々に低下していき、均一伸びはわずかに増加する傾向を示した。強伸線加工材の力学特性を、結晶粒微細化強化と転位強化の重畳によるものと仮定し、実験により得られた結晶粒径、転位密度およびテイラー因子を用いて強伸線加工材の降伏強度を推定した。この結果、実験値と推定値は比較的良い一致を示した。

第 4 章では、一方向 SPD 加工により創製した超微細粒組織材料が示す、巨大バウシंगाー効果の詳細を調べた。一方向 SPD 加工である ECAP ルート A にて 8 パス加工した銅材料 (ECAP8 パス材) には、転位を内包した平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ の超微細粒組織が観察された。このとき引張強さは 422 MPa で出発材 (228 MPa) の 1.85 倍であり、全伸びと均一伸びはそれぞれ 52.7 %, 1.7 %であった。ECAP8 パス材と出発材におけるバウシंगाー効果の大きさをバウシंगाー応力により評価したところ、1 %の予ひずみを与えた粗大粒材ではわずか 10 MPa であったが、同じ予ひずみ量(1%)を与えた ECAP8 パス材では 235 MPa であった。このように、一方向 SPD 加工された超微細粒材料は粗大粒材に比べて、巨大なバウシंगाー効果を示すことを明らかにした。また、ECAP8 パス材を圧縮変形したときの降伏応力 (254 MPa) は、引張変形したときの降伏応力 (360 MPa) より明らかに低い値を示した。

一方向 SPD 加工である ECAP ルート A・8 パス加工は、バウシinger 試験における巨大な予ひずみとみなすことができる。このプロセスで作製された高密度転位下部組織をもつ超微細粒組織材料は、微細な粒内に類似した性状をもつ転位による大きな逆応力を蓄積していたと考えられる。そのため、予ひずみを与えた後の反転変形において転位が容易に動きだすことで早期に塑性変形が始まり、巨大なバウシinger 効果として観測されたものと考えられた。

第 5 章では、強伸線加工プロセスと CBD プロセスにより創製される純銅細線の組織と力学特性を比較し、強度延性バランスの変化を調べた。強伸線加工プロセスの後に曲げ引抜加工を行うことで純銅細線の 0.1%耐力と引張強さが低下し、引張延性が向上した。相当ひずみ 8.2 まで加工された CBD 材は、引張強さ 390 MPa、全伸び 2.8 %を示した。このとき CBD 材は強伸線加工材に対して 0.2 の相当ひずみが加えられたただけにもかかわらず、0.1%耐力が 120MPa 低下し、均一伸びが 0.7 %増加した。相当ひずみ 8.2 まで加工された CBD 材は、平均粒径 0.42 μm 、平均方位差 35°、HAGB 率 0.7 を有する超微細粒組織を示し、その粒内には多くの転位が内包されていた。強伸線加工材と CBD 材の組織は、平均粒径や <111>方位を有する粒の面積率にわずかな違いがあるものの、全体としてはきわめて類似した組織を示した。曲げ引抜加工による強伸線材の 0.1%耐力低下について、一方向 SPD 材における大きなバウシinger 効果に基づく考察を行った。強伸線加工材の引張強さと CBD 材の 0.1%耐力の差を、バウシinger 応力に対応する応力低下量として見積もった。この結果、相当ひずみ 8.2 まで加工された CBD 材が示す応力低下量は、一方向 SPD 加工により作製された超微細粒組織材料が示すバウシinger 応力と同程度であった。よって、曲げ

引抜加工による耐力低下は、強伸線加工材（すなわち一方向 SPD 材）における大きなバウシinger 効果が発現したことによるものだと考えられた。また、CBD プロセスによりひずみ経路を変えた塑性変形を連続的に細線へと加えることで、超微細粒組織を有する純銅細線の強度延性バランスが制御可能であるといえる。

以上のように、本研究では、累積的に大きな引抜ひずみを与える強伸線加工法により、超微細粒組織を有した高強度・高導電率を示す純銅細線材が創製できることを示した。また、強伸線加工後に曲げ引抜加工を施すことで、強度延性バランスを改善できることを示した。この加工法は熱処理が不要であること、伸線加工と曲げ引抜加工による連続的な線材作製が可能であることから、製造コストの点で析出強化型銅合金などよりも優位性があると考えられる。本研究の成果が、高強度高導電率を有する自動車用電線材料への利用に寄与できることを期待する。

謝辞

本研究は、京都大学大学院工学研究科 辻 伸泰 教授のご指導のもと、遂行されました。辻 教授には、終始に熱心なご指導を賜るとともに、常に考える重要性を教えていただきましたことを、心より感謝申し上げます。本論文を審査していただき貴重なご指導およびご助言を賜りました、京都大学 落合 庄治郎 教授、京都大学 松原 英一郎 教授に深く感謝の意を表します。

東京大学 生産技術研究所 柳本 潤 教授には、線材の加工に関する多くのご助言を賜りましたことを深く感謝いたします。九州大学 堀田 善治 教授、本田 秀爾 氏には、純銅 ECAP 材を供試材としてご提供くださいましたことを深く感謝いたします。九州大学 波多 聰 准教授には、STEM 観察像の解析について貴重なご助言を賜りましたことを深く感謝いたします。

辻 研究室の 寺田 大将 助教（京都大学）、小泉 雄一郎 助教（現：東北大学 准教授）、北原 弘基 研究員（現：熊本大学 助教）水口 隆 研究員（現：香川大学工学部 助教）、宮嶋 陽司 研究員（現：東京工業大学 助教）、および研究室の皆様からは、実験、材料分析やデータ解析について、多大なご協力を賜るとともに、多くのご助言、ご討論を頂きましたことを心より御礼申し上げます。

本研究に示した純銅 ARB 材の組織と力学特性に関する研究は、重入 直太 氏（現：株式会社 小松製作所）の修士論文研究によるところが多く、深く感謝いたします。

矢崎部品 株式会社より、多くの純銅材料を支給いただきましたことを感謝いたします。

矢崎総業 株式会社 技術研究所から、博士後期課程における活動に対して多大なる支援を受けましたことを感謝申し上げます。また技術研究所 マテリアルプロセス研究部の皆様には、多くのご討論やご協力を頂きましたことを御礼申し上げます。

最後に、常に私を支えてくれた家族に深く感謝の意を表します。

本研究に関する研究業績

<学術雑誌論文>

- [1] K. Hanazaki, N. Shigeiri and N. Tsuji
"Change in microstructures and mechanical properties during deep wire drawing of copper"
Materials Science and Engineering, A 527 (2010) pp.5699–5707.
- [2] K. Hanazaki, J. Tokutomi, J. Yanagimoto and N. Tsuji
"Significant Change in Mechanical Properties of Deep Drawn Ultrafine Grained Copper Wire
by Additional Deformation"
Materials Science and Engineering A, in press.
- [3] K. Hanazaki, J. Tokutomi and N. Tsuji
"Evolution of Ultrafine-grained Microstructure and Strengthening Mechanism in Deep-Wire
Drawing of Copper"
To be submitted.
- [4] K. Hanazaki, J. Tokutomi, J. Yanagimoto, Z. Horita and N. Tsuji
"Huge Bauschinger Effect in Pure Copper Severely Deformed by Monotonic ECAP Process"
To be submitted.
- [5] K. Hanazaki, J. Tokutomi, J. Yanagimoto and N. Tsuji
"Microstructure and mechanical characteristics of ultrafine grained copper wire produced by
Continuous Draw-Bending"
To be submitted.

<国際会議論文>

- [1] N. Tsuji and K. Hanazaki
"Nanostructure Formation during Deep Wire-Drawing of Copper"
The 7th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM
7)
Materials Science Forum Vols. 654-656 (2011) ,PRICM7

<特許>

- [1] 花崎健一, 吉永 聡, 辻 伸泰
素線、電線及び素線の製造方法
特開 2008-218176